

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-188938

(43)Date of publication of application : 16.08.1991

(51)Int.Cl.

B01J 19/12  
C01B 13/14  
C01B 17/20  
C01B 33/12  
C01G 15/00  
C01G 19/02  
C01G 23/04  
H01G 4/06  
H01L 21/314

(21)Application number : 02-181454

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 11.07.1990

(72)Inventor : OISHI TOMOJI  
TAKAHASHI KEN  
NAKAZAWA TETSUO  
TANAKA SHIGERU  
MITSUYOSHI TADAHICO

(30)Priority

Priority number : 40121135 Priority date : 18.08.1989 Priority country : JP

(54) METHOD AND DEVICE FOR FORMING THIN FILM OF INORGANIC POLYMER AND APPLIED  
PRODUCT THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a thin film of an inorg. polymer by irradiating an aq. soln. of an organometallic compd. having a low mol. wt. with electromagnetic waves having specified wavelength, coating a substrate with the soln. contg. a formed prepolymer and drying the soln.

CONSTITUTION: An aq. soln. of an organometallic compd. having a low mol. wt. is irradiated with electromagnetic waves contg. a component having specified wavelength required to break the bond of the metal atom and org. group of the organometallic compd. By this irradiation, the hydrolysis or thiolysis of the compd. is accelerated and a metal oxide or metal sulfide prepolymer is formed in the soln. A substrate is coated with the resulting prepolymer soln. and this soln. is dried to form a thin film of an inorg. polymer. Optical energy such as excimer laser light is suitable for use as the electromagnetic waves.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-188938

⑮ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)8月16日

B 01 J 19/12  
C 01 B 13/14  
17/20

G 6345-4G  
Z 6939-4G  
7508-4G※

審査請求 未請求 請求項の数 31 (全 34 頁)

⑭ 発明の名称 無機ポリマ薄膜の形成方法、形成装置及びその応用製品

⑰ 特 願 平2-181454

⑱ 出 願 平2(1990)7月11日

優先権主張 ⑲ 平1(1989)8月18日 ⑳ 日本(JP)㉑ 特願 平1-211356

⑳ 発 明 者 大 石 知 司 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

㉑ 発 明 者 高 橋 研 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

㉒ 発 明 者 中 澤 哲 夫 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

㉓ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉔ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外2名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

無機ポリマ薄膜の形成方法、形成装置及びその  
応用製品

2. 特許請求の範囲

1. 低分子量の有機金属化合物と水とを含む溶液  
から、基体上に無機ポリマ薄膜を形成する方法  
において、

前記溶液に、該有機金属化合物の金属原子と  
有機基との結合を破壊させるために必要な特定  
波長を有する成分を含む電磁波を照射し、該有  
機金属化合物の加水分解またはチオリシスを促  
進し前記溶液中に金属酸化物または金属硫化物  
のプレポリマを形成させる工程、及び該プレポ  
リマの溶液を、前記基体上に塗布し乾燥する工  
程を含むことを特徴とする無機ポリマ薄膜の形  
成方法。

2. 低分子量の有機金属化合物と水とを含む溶液  
から、基体上に無機ポリマ薄膜を形成する方法  
において、

前記溶液に、該有機金属化合物の金属原子と  
金属原子間のメタロキサン結合の生成に必要な  
特定波長の成分を含む電磁波を照射し、前記溶  
液中に該有機金属化合物の加水分解またはチオ  
リスにより金属酸化物または金属硫化物のプ  
レポリマを形成させる工程、及び該プレポリマ  
の溶液を前記基体上に塗布し乾燥する工程を含む  
ことを特徴とする無機ポリマ薄膜の形成方法。

3. 前記電磁波が光エネルギーであることを特徴  
とする請求項1乃至2記載の無機ポリマ薄膜の  
形成方法。

4. 前記光エネルギーがエキシマレーザであるこ  
とを特徴とする請求項3記載の無機ポリマ薄膜  
の形成方法。

5. 低分子量の有機金属化合物と水とを含む溶液  
から、基体上に無機ポリマ薄膜を形成する方法  
において、

前記溶液に、前記有機金属化合物の重合に  
必要な特定波長の光を含む光エネルギーを照射  
し、加水分解またはチオリシスを促進して前記

溶液中に金属酸化物または金属硫化物のプレポリマを形成させる工程、及び該プレポリマの溶液を前記基体上に塗布し乾燥する工程を含むことを特徴とする無機ポリマ薄膜の形成方法。

6. 低分子量の有機金属化合物と水とを含む溶液から、基体上に無機ポリマ薄膜を形成する方法において、

前記溶液を基体上に塗布する工程、該溶液が湿潤状態にある間に該有機金属化合物の金属原子と有機基との結合を破壊し該有機金属化合物の加水分解を促進するために必要な特定波長の光を含む光エネルギーを照射し、前記塗膜中に金属酸化物のプレポリマを形成させる工程、該塗膜をオゾンを含む雰囲気中にさらし膜内の有機物を酸化して有機物を減少させる工程を含むことを特徴とする無機ポリマ薄膜の形成方法。

7. 低分子量の有機金属化合物と水とを含む溶液から、基体上に無機ポリマ薄膜を形成する方法において、

前記溶液を基体上に塗布する工程、該溶液が

湿潤状態にある間に該有機金属化合物の金属原子と有機基との結合を破壊し該有機金属化合物のチオリシスを促進するために必要な特定波長の光を含む光エネルギーを照射し、前記塗膜中に金属硫化物のプレポリマを形成させる工程、該塗膜を硫化水素を含む雰囲気中にさらし膜内の有機物を硫化して有機物を減少させる工程を含むことを特徴とする無機ポリマ薄膜の形成方法。

8. 前記光エネルギーがエキシマレーザであることを特徴とする請求項5乃至7記載の無機ポリマ薄膜の形成方法。

9. 低分子量の有機金属化合物と水とを含む溶液から、基体上に無機ポリマ薄膜を形成する方法において、

前記溶液を基体上に塗布する工程、該溶液上に所望のパターンを有するパターンマスクを配置する工程、該溶液が湿潤状態にある間に該有機金属化合物の金属原子と有機基との結合を破壊し該有機金属化合物の加水分解またはチオリシスを促進するために必要な特定波長の光を含

- 3 -

む光エネルギーを該パターンマスクを介して照射し、前記塗膜の選択された部分に金属酸化物または硫化物のプレポリマを形成させる工程、該塗膜の非選択部分を基体から除去する工程、該基体上に残留したパターン膜をオゾンまたは硫化水素を含む雰囲気中にさらし膜内の有機物を酸化または硫化して有機物を減少させる工程を含むことを特徴とする金属酸化物または、金属硫化物薄膜の形成方法。

10. 前記低分子量の有機金属化合物が、金属アルコキシド、金属β-ケトエステル錯体、金属β-ジケトン錯体及び金属チオエステルからなる群から選ばれた1以上の物質であることを特徴とする請求項1乃至9記載の無機ポリマ薄膜の形成方法。
11. 前記溶液が有機酸及びアルコールを含有することを特徴とする請求項1乃至10記載の無機ポリマ薄膜の形成方法。
12. 水分を含む有機金属化合物の溶液に、金属原子と有機基との結合を破壊するために必要な特

- 4 -

定波長の成分を含む電磁波を照射し、前記溶液中の有機金属化合物の加水分解またはチオリシスを生じさせて金属酸化物または金属硫化物のプレポリマを形成させる工程を含むことを特徴とする有機金属化合物溶液の処理法。

13. 前記低分子量の有機金属化合物が、金属アルコキシド、金属β-ケトエステル錯体、金属β-ジケトン錯体及び金属チオエステルからなる群から選ばれた1以上の物質であることを特徴とする請求項12記載の有機金属化合物溶液の処理法。

14. 前記電磁波が光エネルギーであることを特徴とする請求項12記載の有機金属化合物溶液の処理法。

15. 金属アルコキシドと水を含む溶液から、基体上に金属酸化物多層膜を形成する方法において、

前記溶液は、少なくとも二種類の金属アルコキシドを含み、金属原子と有機基との結合を破壊させるために必要な特定波長の光を含む光エネルギーを、各金属アルコキシドに対応するよ

- うに、前記溶液に逐次照射し、前記溶液中に金属酸化物のプレポリマを形成させる工程、該プレポリマの溶液を前記基体に塗布する工程及び前記塗膜にオゾンが発生させるために必要な特定波長の光エネルギーを照射し、前記塗膜内の有機物を酸化して除去する工程を含むことを特徴とする金属酸化物多層膜の形成方法。
16. 前記溶液が、水及びアルコールを含有することを特徴とする請求項15記載の金属酸化物多層膜の形成方法。
17. 金属アルコキシドと水を含む溶液を基体上に塗布する工程、該塗布液が湿潤状態にある間に金属原子とアルコキシ基との結合を破壊させるために必要な特定波長の光エネルギーを照射し該アルコキシドの加水分解を行って無機ポリマの前駆体を形成する工程、基体と照射源との位置を相対的に移動して塗布液の選択された部分を照射して該前駆体の所定パターンを該基体上に形成する工程及び該パターンを、オゾンを含む雰囲気にとらして該前駆体中の有機物を酸化して除去し、実質的に金属酸化物からなる無機ポリマに変換する工程を含むことを特徴とする無機ポリマ薄膜の形成方法。
18. 前記溶液が、アルコールを含有することを特徴とする請求項17記載の無機ポリマ薄膜の形成方法。
19. 炭素量が0.01乃至4原子%で、少量のC-H結合を含み、実質的に金属酸化物からなる非晶質の無機ポリマであることを特徴とする無機ポリマ。
20. 分解開始温度が300℃以下である基体上に形成された無機ポリマ薄膜の炭素量が0.01乃至4原子%であつて、少量のC-H結合を含み、実質的に金属酸化物からなる非晶質の無機ポリマであることを特徴とする無機ポリマ薄膜。
21. 分解開始温度が200℃以下である基体上に形成された無機ポリマ薄膜が、化学量論組成で85原子%以上の酸素を含有し、かつ炭素量が0.01乃至4原子%であるC-H結合を含むことを特徴とする金属酸化物薄膜。
22. 基板とその上に形成された無機薄膜からなる複合体において、基体と該薄膜との熱膨張係数の差が $5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 以上あり、該薄膜が化学量論組成で85原子%以上の酸素を含有し、かつ炭素量が0.01乃至4原子%で少量のC-H結合を含み実質的に金属酸化物からなる無機ポリマであることを特徴とする金属酸化物薄膜。
23. 粒径が0.05  $\mu\text{m}$ 以下で、化学量論組成で85原子%以上の酸素を含有し、かつ炭素量が0.01乃至4原子%である少量のC-H結合を含み実質的に金属酸化物からなる無機ポリマが、有機高分子中に分散していることを特徴とする複合構成体。
24. 金属アルコキシドを有効成分として含む溶液をいれる容器と、前記溶液に、金属とアルコキシ基との結合を破壊させるために必要な特定波長、金属-金属間のメタロキサン生成に必要な所定波長または前記金属アルコキシドの縮重合に必要な特定波長の光エネルギーを照射する照射装置と、該光照射装置から発生した光を前記特定波長を主とした光にするモノクロメータとを備えたことを特徴とする金属アルコキシド溶液処理装置。
25. アルコール、水及び金属酸化物プレポリマを有する溶液から得られ、該溶液中のプレポリマの残留炭素量が8原子%以下であることを特徴とする金属酸化物薄膜形成用組成物。
26. 基体に発光層を備えたエレクトロルミネッセンス素子において、前記基体と前記発光層との間に耐電圧が2.8 MV/cm以上の高分子金属酸化物絶縁薄膜が形成されており、該薄膜が化学量論組成で85原子%以上の酸素を含有し、かつ炭素量が0.01乃至4原子%である少量のC-H結合を含み実質的に金属酸化物からなる無機ポリマからなることを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。
27. 基体に形成された薄膜コンデンサにおいて、高分子アモルファス金属酸化物薄膜からなり、化学量論組成で85原子%以上の酸素含有率を有し、及び/または前記薄膜の残留炭素量が

- 0.01 乃至4原子%であることを特徴とするコンデンサ。
28. 前記基体がプリント基板であることを特徴とする請求項30記載の薄膜コンデンサ。
29. 表面に高分子金属酸化物薄膜を有し、該薄膜が、化学量論組成で85原子%以上の酸素含有率及び/または0.01 乃至4原子%の残留炭素量を有することを特徴とする金属部材。
30. 基体上に透明電極、第1絶縁層、発光層、第2絶縁層及び上部電極が順次形成され、前記発光層が格子上に形成された表示装置において、前記透明電極、第1絶縁層及び第2絶縁層が高分子金属酸化物薄膜であつて、該薄膜が化学量論組成で85原子%以上の酸素を含有し、かつ炭素量が0.01 乃至4原子%で少量のC-H結合を含み実質的に金属酸化物からなる無機ポリマからなり、200ボルト以下の電圧で駆動することを特徴とする表示装置。
31. 透明基体上に高分子金属酸化物からなる記録媒体を備えた光ディスクにおいて、前記金属酸

化物は薄膜であり、該薄膜の酸素含有量が前記金属酸化物の化学量論組成の85原子%以上及び/または前記薄膜の残留炭素量が0.01 乃至4原子%であることを特徴とする光ディスク。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は、新規なゾル・ゲル反応による高分子金属酸化物またはその薄膜の形成方法、及びその薄膜を使用した各種用途に関する。

#### (従来技術)

従来、酸化物薄膜の形成方法に関しては、ジャーナル・オブ・バキューム・サイエンス・テクノロジー A, 第1巻, 3号(1983年), 第1362頁〜第1366頁(J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. No 3 (1983), pp 1362~1366) に示されているように物理的成膜法であるスパッタ法やジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサイアティ, 120巻, (1973), 927頁〜(J. Electrochem. Soc., 120, (1973), pp 927~) に示されているような化学的成膜法

- 11 -

である化学気相成長法(Chemical Vapor Deposition法: CVD法)が知られている。

スパッタ法では、ターゲットに酸化物を使用した高周波スパッタ法やターゲットに金属を使用した金属薄膜を形成した後、熱酸化する方法、又反応性スパッタ法(スパッタガスに $Ar + O_2$ 等を使用)により酸化物薄膜を形成する方法がある。

一方、CVD法としては、原料物質に金属塩化物を使用した熱CVD法や、最近では、より低温での成膜を目指した、特開昭61-190074号公報に見られるような光CVD法などがある。

また、化学的成膜法としては、マテリアル・リサーチ・ソサイアティ・シンポジウム・プロセスディング, 73巻(1986年)725頁〜730頁(Mat. Res. Symp. Proc., 73, (1986), pp 725~730) に示されているような液相法の一つであるゾル・ゲル法が低溫成膜法として、最近注目を集めている。他、特開昭62-97151号公報、同53-149281号公報等が知られている。

また、各種シラン化合物に $\alpha$ -ヒドロキシケト

- 12 -

ンのような光活性化触媒を加えて反応させ三次元クロスリンクを有する網目構造体とし、さらに光照射でクロスリンクを増して硬化させ、成膜する方法がある。(第XIV回インターナショナル・コンGRESS・オン・グラス, (1986) pp 429~436 (XIV Intl. Congr. on Glass, (1986) pp 429~436)。

また、成膜とは異なるが、紫外線硬化樹脂に光を照射し、有機物の立体モデルを製作する技術が知られている(Nikkei, New Materials, 1989年6月5日号, pp 45~51)。

さらに、希土類金属、アルカリ土類金属のアルコキシドと銅との有機酸塩、 $\beta$ -ジケトン錯体を混合、塗布、乾燥した後、紫外線及び赤外線を照射し、分解、酸化を行い、複合金属酸化物を製作する方法がある(特開昭64-57780号公報)。

また、反応性シランと金属エステルとを用い、紫外線を照射して、表面保護膜を製作する方法もある(U. S. Patent, 4,073,967)。

(発明が解決しようとする課題)

- 13 -

- 268 -

- 14 -

上記従来技術のうち、スパッタ法は高真空下での成膜法であり、酸欠陥の多い膜が生成し、化学量論組成の膜が得られない。また、スパッタガスとして使用されるアルゴンガスなどが膜中に残留しやすく、この酸欠陥部分や残留ガスが酸化物薄膜の特性に影響を及ぼすという欠点があった。

熱CVD法では、原料物質である金属ハロゲン化物を加水分解して金属酸化物膜を得るために、600℃以上の高温が必要である。

光CVD法は、原料物質の分解反応に光エネルギーを利用し、より低温での薄膜形成を行おうとするものであるが、原料物質の分解及び分解後の酸素との反応エネルギーを全て光エネルギーで与えることはできず、熱付与が必要であり基板の加熱が必要となる。また、この方法により酸化物薄膜の成長速度は増大するが、膜質は光を照射しない場合と同様である。

さらに、スパッタ後熱酸化する方法やCVD法では、熱付与の工程が不可欠なため、耐熱温度の

低い、例えば有機物の基板上や熱膨張係数の差が大きな基板上への薄膜形成は困難であった。また、スパッタ法、CVD法とも、大がかりな装置が必要であり、装置が高価な上に大面積な膜付けが難しいという問題があった。

液相法の一極であるゾル・ゲル法は、溶媒中の化学反応を基本とし、常温あるいは常温に近い温度でセラミックスである無機ポリマーを合成するものである。しかし、原料物質に有機物の一種である金属アルコキシドを使用するため、生成物中にカーボンが残留しやすい。また、反応に長時間を要するなどの問題点があった。さらに、成膜後熱処理する方法が知られているが、熱を加えるので、やはり成膜後に紫外線を照射する方法はカーボンが残留する問題がある。反応溶液に水分を含まず、光を照射しない方法では、成膜後の薄膜にカーボンが残留しやすく、その後紫外線を照射してもカーボンを取り除くことは困難である。また、これまでのゾル・ゲル法で作製された膜は、ほとんどのものが単層膜であり、低温で多層膜、複合

膜を得る方法は知られていない。さらに、所定形状を有する複合膜、多層膜を形成することは考慮されていなかった。

各種シラン類に光活性化触媒を加え光照射する方法は、これにより三次元クロスリンクを増加させることを目的としており、膜中より有機物を除去することは考慮されていなかった。反応性シランと金属エステルとを用いる場合でも同様である。また、金属酸化物を有機化合物に分散させて両者の特徴を活かした材料を得る場合、単なる混合であるため、均一性が十分でなく、得られる特性に問題があった。

本発明の目的は、上述の物理的成膜法及び化学的成膜法としてのCVD法及び従来のゾル・ゲル法の持つ問題点を解決することにある。すなわち高温の熱処理を必要とすることなく、化学量論組成の良質な高分子金属酸化物薄膜を短時間で得ること、また、簡便な装置により大面積の膜付けを可能にすることにある。また、上述した手段により、多層膜、複合膜を得ることにある。さらに、

従来の方法では達成されていなかった所定の形状を有する無機物あるいは無機/有機複合体、多層構造を有する無機物あるいは無機/有機複合体の低温における形成方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、熱処理の必要がなく、良質な酸化物薄膜を得、これを電子デバイス用に応用することにより、高性能な薄膜コンデンサ、エレクトロルミネッセンス素子及びその表示装置、半導体素子、光ディスクを得ることにある。

さらに、本発明の他の目的は、アモルファスまたは高分子金属酸化物薄膜を金属部材表面に形成し、耐環境性保護膜とする耐食性金属部材を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的は、以下に示す本発明の手段によつて達成される。

本発明は、低分子量の有機金属化合物と水とを含む溶媒から、基体上に無機ポリマー薄膜を形成する方法において、前記溶媒に、該有機金属化合物の金属原子と有機基との結合を破壊させるために

必要な特定波長を有する成分を含む電磁波を照射し、該有機金属化合物の加水分解またはチオリシスを促進し前記溶液中に金属硫化物または金属硫化合物のプレポリマを形成させる工程、及び該プレポリマの溶液を、前記基体上に塗布し乾燥する工程を含む無機ポリマ薄膜の形成方法を提供するものである。

本発明はまた低分子量の有機金属化合物と水とを含む溶液から、基体上に無機ポリマ薄膜を形成する方法において、前記溶液に、該有機金属化合物の金属原子と金属原子間のメタロキサン結合の生成に必要な特定波長の成分を含む電磁波を照射し、前記溶液中に該有機金属化合物の加水分解またはチオリシスにより金属硫化物または金属硫化合物のプレポリマを形成させる工程、及び該プレポリマの溶液を前記基体上に塗布し乾燥する工程を含む無機ポリマ薄膜の形成方法を提供する。

更に本発明は、低分子量の有機金属化合物と水とを含む溶液から、基体上に無機ポリマ薄膜を形成する方法において、前記溶液に、前記有機金属

化合物の縮重合に必要な特定波長の光を含む光エネルギーを照射し、加水分解またはチオリシスを促進して前記溶液中に金属硫化物または金属硫化合物のプレポリマを形成させる工程、及び該プレポリマの溶液を前記基体上に塗布し乾燥する工程を含む無機ポリマ薄膜の形成方法を提供する。

本発明の好ましい態様は、低分子量の有機金属化合物と水とを含む溶液から、基体上に無機ポリマ薄膜を形成する方法において、前記溶液を基体上に塗布する工程、該溶液が湿润状態にある間に該有機金属化合物の金属原子と有機基との結合を破壊し該有機金属化合物の加水分解を促進するために必要な特定波長の光を含む光エネルギーを照射し、前記塗膜中に金属硫化物のプレポリマを形成させる工程、該塗膜をオゾンを含む雰囲気中にさらし膜内の有機物を酸化して有機物を減少させる工程を含む無機ポリマ薄膜の形成方法に関する。

そして、他の好ましい態様によれば、低分子量の有機金属化合物と水とを含む溶液から、基体上に無機ポリマ薄膜を形成する方法において、前記

- 19 -

溶液を基体上に塗布する工程、該溶液が湿润状態にある間に該有機金属化合物の金属原子と有機基との結合を破壊し該有機金属化合物のチオリシスを促進するために必要な特定波長の光を含む光エネルギーを照射し、前記塗膜中に金属硫化物のプレポリマを形成させる工程、該塗膜を硫化水素を含む雰囲気中にさらし膜内の有機物を酸化して有機物を減少させる工程を含む無機ポリマ薄膜の形成方法に関する。

本発明の他の態様は、低分子量の有機金属化合物と水とを含む溶液から、基体上に無機ポリマ薄膜を形成する方法において、前記溶液を基体上に塗布する工程、該溶液上に所望のパターンを有するパターンマスクを配置する工程、該溶液が湿润状態にある間に該有機金属化合物の金属原子と有機基との結合を破壊し該有機金属化合物の加水分解またはチオリシスを促進するために必要な特定波長の光を含む光エネルギーを該パターンマスクを介して照射し、前記塗膜の選択された部分に金属硫化物または硫化合物のプレポリマを形成させる

- 20 -

工程、該塗膜の非選択部分を基体から除去する工程、該基体上に残留したパターン膜をオゾンまたは硫化水素を含む雰囲気中にさらし膜内の有機物を酸化または硫化して有機物を減少させる工程を含む金属硫化物薄膜の形成方法である。

低分子量の有機金属化合物としては、金属アルコキシド、金属β-ケトエステル錯体、金属β-ジケトン錯体及び金属チオエステルからなる群から選ばれた1以上の物質が用いられる。

前記溶液は有機酸及びアルコールを含有することができる。

前記電磁波とは光エネルギーで例えば紫外線、レーザ光である。

本発明の更に他の態様によれば、金属アルコキシドと水を含む溶液から、基体上に金属硫化物多層膜を形成する方法において、前記溶液は、少なくとも二種類の金属アルコキシドを含み、金属原子と有機基との結合を破壊させるために必要な特定波長の光を含む光エネルギーを、各金属アルコキシドに対応するように、前記溶液に逐次照射し、

前記溶液中に金属酸化物のプレポリマを形成させる工程、該プレポリマの溶液を前記基体に塗布する工程及び前記塗膜にオゾン発生させるために必要な特定波長の光エネルギーを照射し、前記塗膜内の有機物を酸化して除去する工程を含む金属酸化物多層膜の形成方法が提供される。

本発明は更に金属アルコキシドと水を含む溶液を基体上に塗布する工程、該塗布液が湿潤状態にある間に金属原子とアルコキシ基との結合を破壊させるために必要な特定波長の光エネルギーを照射し該アルコキシドの加水分解を行って無機ポリマの前駆体を形成する工程、基体と照射源との位置を相対的に移動して塗布液の選択された部分を照射して該前駆体の所定パターンを該基体上に形成する工程及び該パターンを、オゾンを含む雰囲気中にさらして該前駆体中の有機物を酸化して除去し、実質的に金属酸化物からなる無機ポリマに変換する工程を含む無機ポリマ薄膜の形成方法を提供するものである。

本発明によつて得られる金属ポリマは炭素量が

0.01乃至4原子%で、少量のC-H結合を含み、実質的に金属酸化物からなる非晶質の無機ポリマである。

本発明によつて分解開始温度が300℃以下、特に200℃以下である基板上に形成された金属ポリマ薄膜の炭素量が0.01乃至4原子%であつて、少量のC-H結合を含み、実質的に金属酸化物からなる非晶質の無機金属ポリマである無機ポリマ薄膜が得られる。

本発明によれば、基板とその上に形成された無機薄膜からなる複合体において、基体と該薄膜との熱膨張係数の差が $5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 以上あり、該薄膜が化学量論組成で85原子%以上の酸素を含有し、かつ炭素量が0.01乃至4原子%で少量のC-H結合を含み実質的に金属酸化物からなる無機ポリマである金属酸化物薄膜が得られる。

本発明を利用して、粒径が $0.05 \mu\text{m}$ 以下で、化学量論組成で85原子%以上の酸素を含有し、かつ炭素量が0.01乃至4原子%で少量のC-H結合を含み実質的に金属酸化物からなる無機ポ

- 23 -

リマが、有機高分子中に分散している複合誘導体が得られる。

本発明を実施するのに、金属アルコキシドを有効成分として含む溶液をいれと容器と、前記溶液に、金属とアルコキシ基との結合を破壊させるために必要な特定波長、金属-金属間のメタロキサン生成に必要な所定波長または前記金属アルコキシドの縮合に必要な特定波長の光エネルギーを照射する光照射装置と、該光照射装置から発生した光を前記特定波長を主とした光にするモノクロメータとを備えた金属アルコキシド溶液処理装置が使用できる。

本発明により、アルコール、水及び金属酸化物プレポリマを有する溶液から、該溶液中のプレポリマの残留炭素量が8原子%以下である金属酸化物薄膜形成用組成物が得られる。

本発明の具体的な応用例として、基体に発光層を備えたエレクトロルミネッセンス素子において、前記基体と前記発光層との間に耐電圧が2.8KV/cm以上の高分子金属酸化物絶縁薄膜が形成され

- 24 -

ており、該薄膜が化学量論組成で85原子%以上の酸素を含有し、かつ炭素量が0.01乃至4原子%で少量のC-H結合を含み実質的に金属酸化物からなる無機ポリマからなるエレクトロルミネッセンス素子がある。

その他、基体に形成された薄膜コンデンサにおいて、高分子アモルファス金属酸化物薄膜からなり、化学量論組成で85原子%以上の酸素含有率を有し、及び/または前記薄膜の残留炭素量が0.01乃至4原子%であるコンデンサ、表面に高分子金属酸化物薄膜を有し、該薄膜が、化学量論組成で85原子%以上の酸素含有率及び/または0.01乃至4原子%の残留炭素量を有することを特徴とする金属部材、あるいは基体上に透明電極、第1絶縁層、発光層、第2絶縁層及び上部電極が順次形成され、前記発光層が格子状に形成された表示装置において、前記透明電極、第1絶縁層及び第2絶縁層が高分子金属酸化物薄膜であつて、該薄膜が化学量論組成で85原子%以上の酸素を含有し、かつ炭素量が0.01乃至4原子%

- 25 -

- 26 -



で少量のC-H結合を含み実質的に金属酸化物からなる無機ポリマからなり、200ボルト以下の電圧で駆動することを特徴とする表示装置に応用できる。

更に、透明基体上に高分子金属酸化物からなる記録媒体を備えた光ディスクにおいて、前記金属酸化物は薄膜であり、該薄膜の酸素含有量が前記金属酸化物の化学量論組成の85原子%以上及び/または前記残留炭素量が0.01乃至4原子%である光ディスクへの応用がある。

本発明は、所定形状を有する構成体を得るという目的を達成するために、金属アルコキシドを有効成分とする溶液に、金属とアルコキシ基との結合エネルギーに対応する波長の光を照射し、照射位置を移動して所定の形状を形成し、必要であれば得られた形成物に、酸素含有雰囲気中でオゾンが発生させるための光を照射するものである。

また、金属アルコキシドを有効成分とする溶液は、単成分からなる複数の溶液でも、複数の成分を含む溶液でもよく、光照射によって重合が進行

する樹脂等を含んでいてもよい。さらに、多層構造を有する有機/無機複合体を形成する場合には、有機物層を形成する溶液として、光照射によって重合が進行する樹脂等を含ませるようにする。

光照射の方法は、形成体の移動、光源の移動、または形成体と光源との両方をコントロールすることによって行う。

この方法は、光エネルギーにより低温で所定形状が形成できるという特徴を利用したものであり、耐熱温度300℃以下、または熱膨張係数差の大きい基板上に酸化物膜を形成するものである。

第一段階の光照射によりC量を減少させうるため、第二段階の光照射は、酸素濃度の低い雰囲気中で処理することができる。このため、発生するオゾン濃度を低く抑ええることができ、有機物基板、金属基板の基板損傷を抑ええられる。

また、本発明で形成された所定形状を有する金属酸化物は、化学量論組成にして85原子%以上の酸素含有率であり、あるいは残留炭素量が4原子%以下である。さらに、炭素量が0.01~4

- 27 -

原子%のC-H結合を有し、アモルファスである。

本発明に用いる装置は、多種多様な金属アルコキシド及び有機樹脂の反応を加速する波長の光を照射できるように、光照射部にモノクロメータを設けている。

また、上記した方法で得られた形成体は、各種電子デバイス、反射防止膜、鏡材等に応用することができる。

さらに、上記した方法は、以下のような用途に用いることができる。

基体と発光層とを備えたエレクトロルミネッセンス素子の、該基体と該発光層との間の耐電圧が2.8 MV/cm以上の高分子金属酸化物薄膜として用いることができる。

金属基板上、プリント基板上または基板内の薄膜コンデンサの誘電体膜として用いることができる。

高耐食金属部材表面の高分子金属酸化物薄膜として用いることができる。

集積回路表面に保護膜を有する集積回路装置の

- 28 -

前記保護膜に、高分子金属酸化物薄膜として用いることができる。

基体上に透明電極、第1絶縁層、発光層、第2絶縁層及び上部電極が順次形成され、前記発光層が格子状上に形成され、200ボルト以下の電圧で駆動する表示装置の、前記透明電極、第1絶縁層及び第2絶縁層に、高分子金属酸化物薄膜として用いることができる。

透明基体上に高分子金属酸化物からなる記録媒体を備えた光ディスクの、高分子金属酸化物薄膜として用いることができる。

耐熱性を持たない有機物基板や膜との熱膨張係数の差が小さな基板上に本発明の高分子金属酸化物多層膜を形成することで、反射防止膜、熱線反射膜を作製することができる。

プラスチック光ファイバの耐環境性保護膜に、高分子金属酸化物薄膜として用いることができる。

Siチップを本発明の無機膜で保護し、樹脂封止して半導体素子を作製することができる。

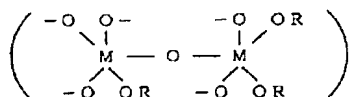
〔作用〕

- 29 -

- 272 -

30 -

本発明を金属アルコキシドを例にとつて説明する。金属アルコキシドは一般式  $M(OR)_n$  ( $M$ : 金属,  $R$ : アルキル基,  $n$ : 整数) で表わされる物質である。金属アルコキシドは水の存在下、反応のエネルギーを吸収し、加水分解反応を生じ、 $(RO)_{n-1}MOH$  で表わされるアルコキシ基の一部が水酸基で置換された構造を持つ化合物を生成する。このように部分的に加水分解して生成した中間体は、さらに他の金属アルコキシド分子と反応し、



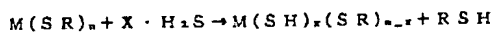
なる縮合生成物となつて成長していく。ゾル・ゲル法は、上記化学反応すなわち、加水分解反応と縮合反応を基本とし、無機ポリマーすなわち酸化物を合成するものである。このゾル・ゲル反応において、反応の律速段階は、加水分解反応時における金属-アルコキシ基結合の開裂であると言われている。

- 31 -

%以上とすることが、特性上から好ましい。また、このような膜が短時間で得られる。

上記光照射の工程をゾル・ゲル反応における溶液中に加味することにより、低温で化学量論組成が揃った酸化物薄膜を得ることができる。このため、膜形成後に膜質を向上させるための熱処理が不要となり、耐熱温度が300℃以下の樹脂、紙等の基板や熱膨張係数の差の大きな基板上への酸化物薄膜の形成が可能になる。このようにして得た酸化物薄膜は、炭素含有量が0.01~4原子%である。また、酸化物の組成  $MO_x$  において炭素含有率が化学量論組成の85原子%以上ある薄膜が得られ、電気的特性の優れたものが得られる。

本発明において、出発原料として金属チオエステル  $M(SR)_n$  を用いた場合、硫化水素存在下でチオリシスが起る。



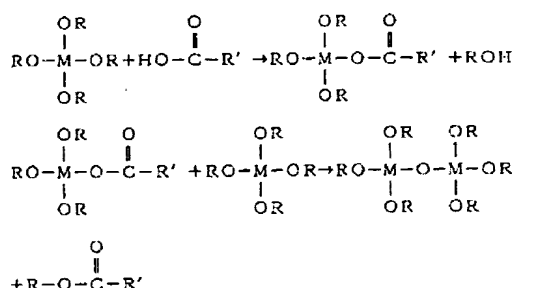
これに更に硫化水素を作用させると金属硫化物のポリマーができる。

また、ゾル・ゲル反応における加水分解反応、

本発明は金属アルコキシドを有効成分とする溶液に金属-アルコキシ基結合を破壊させるに必要な特定波長を有する電磁波特に光エネルギーを照射することにより、金属-アルコキシ基結合を選択的に切断し、ゾル・ゲル反応の律速段階である加水分解反応を促進させて高重合化させ、ゾル・ゲル反応を金属酸化物として理想的な化学量論組成状態において完結させようとするものである。光エネルギーとしては紫外線の他、各種レーザが適している。例えば He-Ne レーザは325nmの、Kr-F レーザは249nmの、Ar-F レーザは193nmの波長の光を発生する。また、上記反応溶液を用いて基板上に成膜した薄膜にオゾンが発生させるための波長の光の照射を行なうのは、膜中に少量残存する有機物をオゾン酸化することにより、さらに膜中有機物を減少させ、膜の金属酸化物における炭素量を化学量論組成の85%以上とすること、又は残留炭素量を0.01~4原子%とするものである。特に、炭素量を化学量論組成の95%以下、残留炭素量を0.2原子

重合反応に代えて、脱エステル縮合反応を用いれば、非水溶媒系におけるゾル・ゲル反応が可能となる。尚、脱エステル化反応とは、以下に示す有機酸を用いる共縮合反応を利用するものである。

- 32 -



(M: 金属, R, R': C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)

上記した反応では、反応が三次元状に全ての方向に進行するため、無機ポリマーが生成する。

また、金属-アルコキシ基結合を破壊させるために必要な特定波長を有する光エネルギーを照射することにより、金属-アルコキシ基結合を選択的に切断し、反応を促進させて高重合化させ、化学量論組成に近い金属酸化物を得ることができる。光エネルギーを照射する前記溶液には、水分は含まれず、反応を非水溶媒系で行うことができる。

従って、得られた金属酸化物中には水分が含まれないので、水分が問題となる電子デバイスなど

への応用は、本方法の利用が効果的である。

同様に光を利用した技術のうち、光CVD法では反応速度は向上するが、原料物質の分解反応に熱付与が必要不可欠であり基板加熱が必要である。このため、耐熱温度が低い基板や熱膨張係数の差の大きな基板上への成膜が困難である。

また、各種シラン類に光活性化触媒を加え、光照射により三次元クロスリンクを増加させる方法では、クロスリンク部は有機鎖状化合物が生成し、膜中の有機物を除去するという本発明の目的には合わない。

本発明の金属酸化物薄膜を形成する装置は、溶液の状態での光照射による化学反応の促進によってより高分子化させることとその溶液を用いた膜形成及び溶液の膜に対して更にオゾンを発生させるに必要な特定波長の光を照射することにより、その膜内の有機物を酸化除去することにより、得られる高分子金属酸化物薄膜は不純物の少ない純度が高く、化学量論組成に近い組成のものが得られる。金属アルコキシドを有する溶液の段階でよ

- 35 -

り分子量の高い金属酸化物プレポリマーを形成させることが最終的な金属酸化物薄膜として優れた特性が得られるものである。

溶液中に照射する光は金属とアルコキシ基との結合を破壊させるに必要な特定波長とすること、金属-金属間のメタロキサン結合の生成に必要な特定波長とすること、又は金属アルコキシドの縮重合に必要な特定波長の光を用いることが必要である。そのため、特定波長を有する光だけを照射することが目的のポリマーをより純度の高い形で得ることができる。他の波長を有する光を照射すると他の波長の光によつて目的とする分子のポリマー以外のものが得られる可能性があり、純度の高いものが得られない。

本発明において、光照射した溶液を基板上に成膜することにより特別な乾燥工程を経ることなくその膜に光照射することが可能であり、そのため膜中不純物除去の効果を高めることができる。この特定波長の光を照射するには光照射部にモノクロメータを設け、特定波長の光だけ照射できるよ

- 36 -

うにする。従って、各種の多様な金属アルコキシドの金属-アルコキシド結合に対応した特定波長の光の照射が可能となる。これにより、種々の金属アルコキシドを用いたゾル-ゲル反応に対してより有効な光照射をすることができる。

本発明を用いれば、低温で有機物含有量の少ない化学量論比の揃った金属酸化物薄膜が得られる。この金属酸化物薄膜は、誘電体及び絶縁体として良好な性能を示すため、高容量な薄膜コンデンサ、低電圧駆動のエレクトロルミネッセンス素子、耐環境性の良好なコーティング保護膜、及び半導体素子用保護膜、光ディスクの記録媒体、プラスチック光ファイバー用保護膜、プラスチックレンズ用保護膜、プリント基板上に成膜したコンデンサ、STN液晶用偏光板、CuまたはCu系合金上に金属酸化物膜を設けた半導体搭載用の基板として好適である。例えば、液晶作製に本方法を用いた場合、第26図に示す透明電極141、位相補償板146等の作製にも応用でき、しかも低温成膜が可能なので、熱処理することなく、高品質の製

- 37 -

- 274 -

- 38 -

品を得られる。

光照射に指向性の強いレーザを使用すれば、基板上に酸化物薄膜のファインパターンを形成することも可能である。

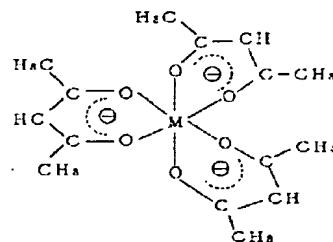
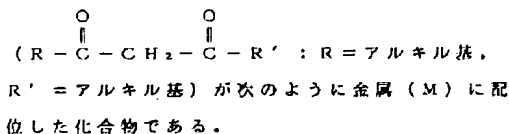
本方法において光照射を行なうゾル・ゲル反応溶液中には、酸、アルカリ等の触媒が含有されていてもよい。また、反応溶液を低温に保持しておくことで反応溶液を安定に保持でき、成膜時に光照射することで、成膜に適したゾル溶液とすることができる。

本発明は金属アルコキシドを含む溶液に対して特定波長を有する光を照射するので、この溶液の段階での金属アルコキシドの重合度を測定でき、この重合度をできるだけ高めた上で基体に成膜することが金属酸化物薄膜として高純度のものが得られる最も大きな特徴である。また、この溶液の吸収スペクトル、または、光散乱法を用いて調べることにより金属酸化物の重合度をモニタでき、品質の安定した製品が得られるのも大きな特徴である。

本発明は金属アルコキシド、金属β-ケトエステル錯体、金属β-ジケトン錯体あるいは金属チオエステルに対して有効である。

β-ケトエステル錯体、β-ジケトン錯体についての具体的な化合物については、以下のものがある。

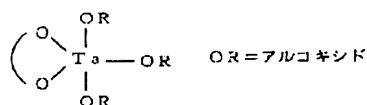
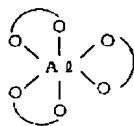
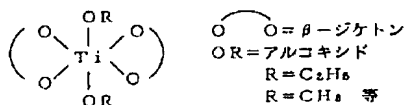
β-ジケトン錯体とはβ-ジケトン



ここでプロトンが一つはずれ共鳴現象がおき、β-ジケトン全体が $\ominus$ に帯電し、酸剤で金属に配

- 39 -

位する。金属に配位するβ-ジケトンの数は金属の種類、価数等によつて変化する。具体的には、

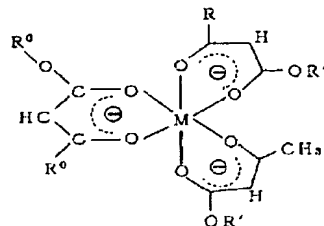


が挙げられる。

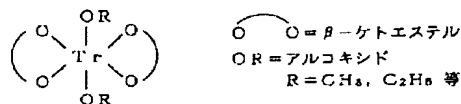
一方、β-ケトエステル錯体とは、β-ケトエ

ステル  $\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{R}-\text{C}=\text{CH}_2-\text{C}-\text{OR}' \end{array}$  ; R, R' = アルキル基) が上記β-ジケトンと同様な形式で金属(M)に配位した化合物である。

- 40 -



R<sup>0</sup> はメチル基で代表されるが、他のアルキル基でも同様である。β-ジケトン錯体と性質的には同様である。具体的には



が挙げられる。

これらの反応溶液に対し前述の要件の波長を有する光を照射することが必要である。この波長は物質によつて適宜選定される。下記のTiアルコキシドに対しては248nmの波長の光を主に照射することが好ましい。

- 41 -

-275-

- 42 -

$\text{Li}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{Na}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ ,  
 $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ ,  
 $\text{Al}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_3$ ,  $\text{Ga}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  
 $\text{Y}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  
 $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Pb}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ,  
 $\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  
 $\text{Ta}(\text{OC}_3\text{H}_7)_5$ ,  $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ ,  $\text{Nd}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  
 $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  
 $\text{La}[\text{Al}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_2]_3$ ,  $\text{Mg}[\text{Al}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_2]_2$ ,  
 $\text{Mg}[\text{Al}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_2]_2$ ,  
 $\text{Ni}[\text{Al}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_2]_3$ ,  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{Zr}$   
 $[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2]_2$ ,  $\text{Ba}[\text{Zr}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_6]_2$ .

また、光エネルギーを照射する位置を移動させれば、薄膜だけでなく、所定の形状の構成体を形成することが可能となる。その際、モノクロメータが設置された装置により、照射する光の波長を変化させると、形成物に様々な機能をもたせることができる。例えば、所定の形状の構成体の形成過程または形成後に、反応を促進させるための波長の光エネルギーの他にオゾンを生産させるため

に必要な波長の光エネルギーを照射することによって、形成体中に残留する有機物を減少させることができる。

尚、光源の位置だけでなく、形成物の方を移動させてもよく、また両方を移動させても、二次元あるいは三次元の所定形状を有する形成物とすることができる。

本発明では、光照射によつて反応の促進または機能の増大を図るが、低温で完結できるため、加熱処理を必要とした従来方法では達成できなかった有機と無機の複合体または積層構造体を形成することができる。

所定の形状を形成させるための溶液としては、前述した金属アルコキシドを主体とした溶液の他に、複数の金属アルコキシドを主体とする溶液、有機高分子を主体とする溶液、金属アルコキシドと有機高分子との混合物を主体とする溶液、金属アルコキシド以外の有機金属化合物を主体とする溶液などがある。これらの溶液を単独または組み合わせるにより、各種の機能を有した

- 43 -

所定形状の形成物を得ることができる。溶液中に各種ファイラーを含む場合にも同様に本発明として有効に利用することができる。

金属アルコキシドと有機高分子との混合物を主体とする溶液に本発明の技術を適用した場合、金属アルコキシドが有機高分子中に分子オーダーで均一に分散しているため、得られる構成体の特性は、従来技術のものよりも優れた高信頼性のものとなる。分散している金属アルコキシドからの誘導体である金属酸化物は、従来法の粉末等の添加によつて得られるもののようには凝集することもなく、最大でも  $0.05 \mu\text{m}$  で均一に分散している。

このように、本発明の適用で有機高分子中に金属酸化物が均一に分散した構成体は、例えば有機高分子単体よりも誘電率が高く、高性能なフィルムコンデンサ等の用途が期待できる。

#### 【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

- 44 -

#### 実施例 1

第 1 図は本発明を実施する成膜装置の一例を示す構成図である。

真空気等の雰囲気置換が可能なボックス 1 内に紫外線ランプ等の光照射装置 2、特定波長の光を選択的に取り出すことができるモノクロメータ 3、モノクロメータを固定する支持台 7、基板 9 をビーム 6 内の反応溶液に浸漬するための浸漬装置 4 が設置されている。光照射装置 2 より発生した光はモノクロメータ 3 で波長の選別がなされ、ミラー 8 で反射され、ビーム 6 内に入っている反応溶液に照射される。反応溶液は、スター 5 の上に設置されており、攪拌子 10 の回転により攪拌されている。一定時間の光照射によりゾル・ゲル反応を十分進行させた後、ミラー 8 はモノクロメータ 3 の上部に引き上げられる。ついで、基板 9 は、浸漬装置 4 により反応溶液中に浸漬され成膜される。基板 9 は、モノクロメータ通過後の光が最もよく照射される位置に停止され、一定時間光照射がなされる。この時、空気中においてオゾンが

- 45 -

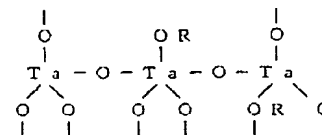
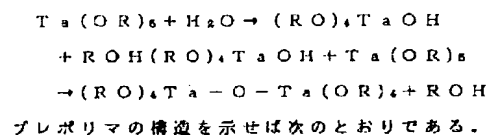
- 46 -

発生し、成膜された薄膜のオゾン酸化がなされる。

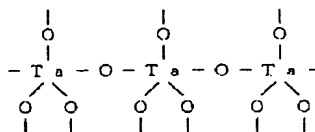
この装置を用い、第2図に示すフローに添って  $Ta_2O_5$  薄膜を形成した。

タンタルエトキシド  $Ta(OR)_5$  の 0.5 モル / エタノール ( $C_2H_5OH$ ) 溶液を作製した。この溶液 2 ml に水 ( $H_2O$ ) の 0.5 ml / エタノール溶液 8 ml と塩酸 0.1 mol / エタノール溶液 2.5 ml の混合溶液にエタノール 2 ml を加えた溶液を 3 ml / 分の速度で滴下し、透明な均一な混合溶液を得た。この混合溶液に第1図に示す成膜装置を用いて、タンタルエトキシドの吸収位置に対応する水銀ランプの 254 nm の光を 30 分間と 1 時間照射した。

この光照射により次の様な反応により  $Ta$  酸化物の重合が起こり、高重合度のプレポリマが溶液中に形成されると考えられる。



この後、この高重合度のプレポリマを有する反応溶液を成膜装置に付属した浸漬装置を用い  $SiO_2$  基板上に成膜し、空气中においてオゾンが発生させるため波長 184 nm の光（紫外線）を約 10 分間照射した。光照射中の膜の温度は約 50 ~ 60 °C となる。このようにして基板上に次の様な分子構造の五酸化タンタル膜のアモルファスポリマが形成される。



第3図はタンタルエトキシドエタノール溶液に波長 254 nm の水銀ランプの光を照射した場合の反応溶液の吸収スペクトル線図である。図に示すように、実線の光照射前に比較し、一点鎖線の

- 47 -

0.5 時間から点線の 1 時間光照射によりスペクトル線が短波長側に移動し、この吸収スペクトルをモニタすることにより反応溶液の中に形成される五酸化タンタル高分子プレポリマの重合をモニタすることができる。

第4図は反応溶液に対する光照射時間と第3図の各光照射時間に対する吸収度のピーク値における波長との関係を示す線図である。

各波長のピーク値は光照射なしが 250 nm、30 分照射が 224 nm、60 分照射が 208 nm であり、そのピーク値は約 100 分でプレ重合がほぼ完了するものと思われる。30 分で約 50 %、60 分で約 80 % プレ重合が生じている。従つて、反応液への光照射はプレ重合度として高い程好ましいが、特にプレ重合度として 50 % 以上、より好ましくは 80 % 以上にするのが好ましい。

上記製法を用いて作製した  $Ta_2O_5$  薄膜赤外吸収スペクトル、その膜中の残留有機物量、化学組成組成比を ESCA を用いて他の方法で形成した

膜と比較し測定した。

第5図は得られた膜の赤外吸収スペクトル線図である。図中 (a) は反応液及び成膜後のいずれも光照射しないもの、(b) は本発明の光照射をしたもの、(c) は前述の反応溶液に光照射せずに成膜した後 400 °C で大気中加熱処理したものである。図に示すように、(a) 及び (b) のものは波数  $3300\text{ cm}^{-1}$  付近及び  $1600\text{ cm}^{-1}$  付近に吸収スペクトル線の強度が (c) のものに比較して低くなっており、これは水が存在するためである。更に、(a) では有機物に基づく CH 振動が求められる。他、 $Ta$  酸化物の高分子膜は同じ吸収スペクトルになっている。

第6図～第9図は各々各種の製法で得た  $Ta$  酸化物膜の比誘電率 ( $\epsilon$ )、耐電圧 (MV/cm)、 $Ta_2O_5$  組成、膜中の C 含有量を示す図である。熱処理ゾルゲル膜は前述の光照射しない反応溶液によつて成膜した後 400 °C で熱処理したもの、光アシストゾルゲル膜は本発明の第2図の工程によつて得た膜で、 $O_3$  は酸素中で成膜後に光照射

- 49 -

- 277 -

- 50 -

したもの、ゾル・ゲル膜は光照射しない反応時間6時間のもの、光CVD膜は200~300℃で成膜、熱CVDは350℃で成膜したものである。

尚、いずれのゾルゲル膜も4回くり返し、約2000Åの厚さを有する。

第6図に示すように、本発明の膜は熱処理膜と同等の $\times 2.5$ 以上の高い比誘電率を示すが、CVD膜及びゾルゲル膜はそれより低い比誘電率である。

第7図に示すように、本発明の膜は2.7MV/cm以上の耐電圧が得られる。

第8図に示すように、本発明における膜中のC量が特に $O_2$ 中光アスシト膜では4原子%と低く、熱処理膜と同等の低C量の膜が得られる。

第9図に示すように、本発明の酸素中光アスシト膜のTaOx組成は2.2と環化酸素量2.5に対し88%の酸素を有し、熱処理膜の2.0の80%より高い化学量論比の膜が得られることが分かる。

尚、本発明の酸素中光アスシト膜の抵抗率は $10^{11}\Omega cm$ と高い値を有する。

以上の結果から明らかなように光照射した本発明の膜はCH結合を有し、有機物残留量としてC量に換算して4.0原子%、TaOx組成比( $O/Ta$ )2.2であつた。

また、照射強度40mW/cm<sup>2</sup>、3時間紫外線を照射した膜を分析した結果、C含有量は0.01atm%であつた。

一方、光照射しない膜では、CH結合を有し、有機物残留量としてC量に換算して11.0原子%、TaOx組成比( $O/Ta$ )1.6であつた。光照射した膜は、光照射しない膜に比較して、有機物残留量で1/2.8、TaOx組成比( $O/Ta$ )で1.4倍の値を示し、有機物残留量の少ない化学量論比に近い膜が得られた。光照射した膜と同様な有機物残留量、TaOx組成比の薄膜を得るには、光照射しない膜に対して400℃以上の熱処理が必要であつた。

また、同じ手法を用いて、耐熱温度が300℃以下のポリエステルフィルム、マイラーシート、アクリル樹脂等の有機物基板、あるいは、熱膨張

- 51 -

係数の差が $5 \times 10^{-6} K^{-1}$ 以上あるステンレス(熱膨張係数 $17.3 \times 10^{-6} K^{-1}$ )、アルミ(熱膨張係数 $23.6 \times 10^{-6} K^{-1}$ )等の金属基板上へも薄膜を形成した。これらの膜の有機物残留量、TaOx組成比( $O/Ta$ )は、 $SiO_2$ 基板上に形成した膜と同様な値を示した。

#### 実施例2

透明導電膜付ガラス基板(34mm×34mm)の蒸着透明導電膜にフォトリソグラフィを施し、2mm幅の透明導電膜付ガラス板とした。

このガラス基板を用いて、第10図(a)、(b)に示すエレクトロルミネセンス素子(EL素子)を作製した。

上述した透明導電膜14のついたガラス基板13上に実施例1の方法のうち反応槽内に60分間光照射したものを用いて同様に五酸化タンタル膜を作製した。実施例1で示した方法の工程を4回くり返し、透明導電膜上にEL素子の第一絶縁層15となるアモルファス高分子Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜を2000Å成膜した。次に発光層16としてMn

- 52 -

O.5wt%含むZnSを5000Å電子ビーム蒸着した後、 $2.6 \times 10^{-4} Pa$ 、300℃で1時間真空熱処理を行なつた。さらに第二絶縁膜17としてBaTa<sub>2</sub>O<sub>8</sub>を2000Åスパッタ法で成膜した。上部電極18としてアルミニウムを2000Å抵抗加熱蒸着した後、電極端子を取り付け、EL用素子とした。

第10図(b)のEL素子の平面図において、透明導電膜14と上部電極18との交差した部分が画面に相当し発光する。

従来のEL素子では、第1絶縁層および第2絶縁層に、誘電率12、耐電圧3~5MV/cm程度のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を使用しているため、EL素子の駆動電圧は約200Vと高電圧が必要とされていた。本素子では、第一絶縁層に用いたTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜の特性が誘電率2.8、耐電圧2.8MV/cmであり、170Vでの低電圧駆動が可能となつた。一方、光照射しないTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜を第一絶縁層に用いたEL素子は、第一絶縁層のTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜の特性が発光層蒸着後の300℃の熱処理を経ても誘電率

14、耐電圧2.3MV/cmと低いため、210Vの駆動電圧が必要であつた。

発光層として、Eu入りCaS（赤色）、Ce入りCaS（緑色）、Ce入りSrS（青緑色）の他、ZnSにSm<sup>3+</sup>（赤）、Tb<sup>3+</sup>（緑）、Tm<sup>3+</sup>（青）等を用いることができる。

絶縁層として、SiO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の高分子膜を用いることができ、前述と同様にゾルゲル法によつてこれらの組成として化学量論組成に対し85%以上の高い酸素含有量のアモルファス膜を得ることができる。

また、前述の透明導電膜14として、錫アルコキシドSn(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>及びインジウムアルコキシドIn(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>溶液を用い、この溶液に230～240nmの波長の光を60分照射し、錫化合物とインジウム化合物とのブレポリマ溶液を作り、この溶液にガラス基板13を浸漬して成膜し、次いで前述と同様に波長184nmの紫外線を照射する工程をくり返し所定の膜を有する透明導電膜14を形成した。その後、前述のように

して第1絶縁層と同様に形成した。その後の発光層、第2絶縁層及び上部電極は同様に形成される。

EL素子は基板上に多数の画素が形成され、高周波電源によつて駆動される。EL素子には更にSiO<sub>2</sub>の保護膜がその全面に形成されるが、前述と同様に本発明の方法によつて形成された高分子アモルファス膜からなる。

以上の如く、本実施例によつて製造されるEL素子は発光層及び上部電極を除き、透明導電膜、絶縁膜を熱処理のいらないゾルゲル法による高分子アモルファス膜によつて形成できるため熱膨張差による熱的影響を少なく製造できる効果がある。

#### 実施例3

第11図に示すように基板19としてSi[(P型面指数(100)、比抵抗1.2～1.8Ω・cm)]を用い、この基板上に実施例1で示した方法を用いて、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜を作製した。実施例1で示した方法のうち反応溶液に60分間光照射したものを同じ工程を4回くり返し、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜20を2000Å Si基板上へ成膜した。さらに、絶縁膜上へ

- 55 -

Al電極21を厚さ1000Å真空蒸着した後、基板の裏側へも同様にAl電極21を蒸着し、薄膜コンデンサを作製した。

絶縁層の誘電率は、28でSiO<sub>2</sub>に比べ5倍程度大きく、また、耐電圧も2.8MV/cmと従来のTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に比べ大きな値を持っている。本発明による絶縁膜を用い、単位面積当りの静電容量が大きく、耐電圧特性の良好な薄膜コンデンサを得ることができた。

同様な薄膜コンデンサは、プリント基板上または基板内に直接形成することも可能であつた。この場合のプリント基板であれば、高周波回路のノイズ対策に有効である。

#### 実施例4

SUS304ステンレス製ピーカ22（内径50mm、深さ60mm）の内面に実施例3で示した方法により同様に工程を4回くり返し、約2000ÅのTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜23をコーティングした。このステンレスピーカ内に3規定塩酸20mlを入れ、入口をパラフィルムで封じ、一か月間放置した。その

- 56 -

後、塩酸を捨て、ピーカ内面を観察したが、ステンレス鋼表面の腐食は観察されなかつた。本方法によるTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜のコーティングにより耐食性の向上がなされた。

光照射しないものでは、ステンレス鋼上への膜の耐久性が悪く、同様な実験を行なつたところ、7日間経過後、膜剥れが生じ、また、腐食も生じていた。また、膜の密着性を高めようと200℃で熱処理を行なつたところ、ステンレスと薄膜との熱膨張係数の差に起因すると思われる膜剥れが生じた。

SUS304ステンレス鋼の他、炭素鋼に対する大気酸化、腐食に対する保護、他のAl、Cu等の金属又は合金に対しても同様の耐酸化、耐食性に対する保護皮膜として有効である。本実施例ではTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜の例を示したが他の酸化皮膜でも材料の種類によつて前述の種類の膜材を選択することができる。

#### 実施例5

シリコンテトラエトキシドの0.5mol/lエ

- 57 -

- 58 -



タノール溶液を作製した。この溶液 20 ml に水の 0.5 mol/l エタノール溶液 80 ml と塩酸 0.1 mol/l のエタノール溶液 10 ml の混合溶液を 3 ml/分の速度で滴下し、透明な均一溶液を得た。この混合溶液に第 1 図に示す成膜装置を用いたシリコンエトキシ基の吸収位置に相当する 210 nm の光を 60 分間照射した。ついで、第 12 図に示すシリコン基板 24 上に薄膜集積回路を形成した半導体素子を成膜装置に付属した浸漬装置を用いて、溶液中に浸漬し、集積回路上に薄膜 27 を形成後、空气中においてオゾン発生のために必要な 184 nm の光を 10 分間照射した。第 12 図において、24 は Si 基板、25 は  $\text{SiO}_2$ 、26 は Al 電極、27 は本発明の方法によつて作製された  $\text{SiO}_2$  膜の高分子膜である。27 は  $\text{SiO}_2$  高分子膜で、薄膜集積回路を外乱要素から守る保護膜（パッシベーション）である。この膜は、化学量論比に近い極めて純粋な組成を有し、かつより高分子化されているので、保護性の高いものが得られる。また従来法のように成膜後熱処

理をしないため、熱処理工程における応力発生や  $\text{Na}^+$  などの不純物拡散もなく、半導体素子に悪影響を与えない。このため 75 フィット以下の素子のソフトエラーの低減化が達成される。 $\text{SiO}_2$  膜 25 は熱酸化によつて形成され、Al 電極 26 は蒸着、スパッタリング等により形成される。

なお、27 として  $\text{SiO}_2$  の代わりに  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、PZT などの高誘電率膜を設けてもよい。

#### 実施例 6

トリプロポキシアンチモンの 1 mol/l イソプロピルアルコール溶液を作製した。この溶液 30 ml に水の 1 mol/l イソプロピルアルコール溶液 15 ml と塩酸 0.1 mol/l イソプロピルアルコール 5 ml の混合溶液を 3 ml/分の速度で滴下し、透明な均一溶液を得た。この混合溶液に第 1 図に示す成膜装置を用いて、アンチモンイソプロポキシ基の吸収波長に相当する 250 nm の光を 30 分間照射した。ついで、第 13 図に示すポリメチルメタアクリレート樹脂 (PMMA) 基板 28 (直径 130 mm、厚さ 1 mm) 上に、成膜

- 59 -

装置に付属した浸漬装置を用いて、溶液中に浸漬し、PMMA 基板上に薄膜 29 を形成後、空气中においてオゾン発生のために必要な 184 nm の光を 10 分間照射した。このようにして PMMA 基板上に厚さ 1000 Å の記録媒体層を形成した。同様にしてさらにもう一枚の PMMA 基板上に薄膜を形成した。この 2 枚の基板をスペーサー 30 を介して接着し、第 12 図の構成の光ディスクを作製した。

この光ディスクは、熱処理工程も経ず、基板上への密着性のよい、化学量論組成の酸化アンチモン薄膜が形成されているため、長期信頼性が高い。

同様の方法によつてメモリ材として金属アルコキンドを使用し、Te 酸化物を主とし、Ga, Ge, As の 1 種以上～10 重量%と In, Sn, Sb の 1 種以上 10～20 重量%の酸化物を得ることができる。

記録媒体上に保護膜を有する場合もあり、この保護膜として、本実施例と同様の方法によつて  $\text{SiO}_2$  の高分子膜を形成させることができる。

- 60 -

$\text{SiO}_2$  膜は実施例 5 と同様にして得ることができる。また、ディスク全体にこの方法によつて保護膜を形成させることができる。

基板として、他にポリカーボネート、エポキシ樹脂を用いることができる。

#### 実施例 7

シリコンエトキシの 0.5 mol/l エタノール溶液 20 ml にチタンエトキシの 0.5 mol/l エタノール溶液 20 ml を混合した。この溶液に水の 0.5 mol/l のエタノール溶液 20 ml と塩酸の 0.1 mol/l のエタノール溶液 1 ml を添加した混合溶液を 0.2 ml/分の速さでゆつくりと加えた。このようにして作製した均一混合溶液中にポリエチレン基板 (50 × 20 × 2 (厚さ) mm) を液面下 5 mm の位置に設置した。ついで液面上部よりシリコンエトキシの吸収波長に対応する 210 nm の光を 10 分間照射した後、液中より引き上げ、基板上にオゾン酸化に必要な 184 nm の光を 10 分間照射した。この基板を再度、液面下 5 mm の位置に設置し、今度はチ

- 61 -

- 62 -

タンエトキシドの吸収波長に対応する260nmの光を10分間照射した。ついで基板を引き上げ、オゾン酸化に必要な184nmの光を照射した。このような210nm, 184nm, 260nm, 184nmの光を照射する工程を交互に5回くり返した。第14図にこのようにして作製した多層膜の構造を示す。図中、ポリエチレン基板31, SiO<sub>2</sub>を多量に含む層(TiO<sub>2</sub>を有する)32, TiO<sub>2</sub>を多量に含む層(SiO<sub>2</sub>を有する)33である。このようにして、ポリエチレン基板上に作製した多層膜は、軽量、高強度な反射防止膜として、良好な性能を示した。また、ESCAによりSnO<sub>2</sub>及びTiO<sub>2</sub>の化学種の固定を行なった結果SnIV及びTiIVが観察された。

#### 実施例8

インジウムエトキシドの0.5mol/lエタノール溶液20mlにチン(錫)エトキシドの0.5mol/lエタノール溶液20mlを混合した。この溶液に水の0.5mol/lのエタノール溶液30mlと塩酸の0.1mol/lのエタノール溶

液2mlを添加した混合溶液を0.2ml/分の速さでゆつくりと添加した。このようにして作製した均一混合溶液中にポリエチレン基板(50×50×2(厚さ)mm)を液面下5mmの位置に設置した。ついで液面上部よりインジウムエトキシドの吸収波長に対応する270nmの光を10分間照射した後、液中から引き上げ、基板上にオゾン酸化に必要な184nmの光を10分間照射した。この基板を再度、液面下5mm位置に設置し、今度はチン(錫)エトキシドの吸収波長に対応する230nmの光を10分間照射した。ついで基板を引き上げ、オゾン酸化に必要な184nmの光を10分間照射した。このような、溶液中における光照射、空気中における光照射の工程を5回くり返した。第15図にこのようにして作製した多層膜の構造を示す。図中ポリエチレン基板34, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を多量に含む層(SnO<sub>2</sub>を含有する)35, SnO<sub>2</sub>を多量に含む層(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有する)36である。

このポリエチレン基板上に作製した多層膜は、

- 63 -

軽量、高強度な赤外反射膜として良好な性能を示す。

#### 実施例9

第16図は本発明を実施する装置の一例を示す構成図である。

所定の形状体を形成するために照射位置、走査速度、ビーム径放長等をコントロールするためのシステムを備えた光源61、形状体を形成する基板62、基板62を保持し、試料容器64、65中に浸漬、引き上げを可能とし、かつ光源61と連動して所定形状体の形成を可能とする。上下移動機構を設けた基板支持台63、試料溶液を均質に保つための攪拌子66、及びスターラー67がボックス68内に設置されている。ボックスは不活性状態等を保つことを可能とする雰囲気調節部69を備えている。

光源61から発生した光は各々の試料溶液中に浸漬されて、それがコーティングされている基板62に照射される。照射位置は設定された条件下で自動的に移動するシステムになっている。

- 65 -

- 64 -

#### 実施例10

インジウムエトキシドの0.5mol/lエタノール溶液20mlにチン(錫)エトキシドの0.5mol/lエタノール溶液20mlを混合した。この溶液に水の0.5mol/l、エタノール溶液30mlと塩酸の0.1mol/l、エタノール溶液2mlを添加した溶液を0.2ml/分の速さでゆつくりと添加した。このようにして均一混合溶液Aを調整した。次にエポキシアクリレート樹脂(比重1.14、粘度200cps(20℃)、Bを準備した。

上記A及びBを試料溶液とし、第16図に示した所定形状体形成装置を用いて透明導電層内蔵物を形成した。

上記Aを第16図の64に、またBを65に入れた。基板62としてアクリル樹脂を使用した。まず、基板62を64に浸漬後、引き上げて走査速度100mm/秒で、He-Cdレーザー(出力30mW)を照射した。それに引き続いて184nmの光を10mm/秒の速度で走査した。この操

- 66 -

作を5回繰り返す。アクリル樹脂板上にインジウム-錫酸化物 (ITO) 層を形成した。アクリル樹脂板上に形成したITO層は厚さ0.5  $\mu\text{m}$ 、幅30  $\mu\text{m}$ 、で第17図(A)に示すパターンをもつたものである。

このようにしてITO層を形成した後、基板を55に浸漬し基板全面にHe-Cdレーザー光を照射し、これを2回繰り返して厚さ0.1  $\mu\text{m}$ のエポキシアクリレート樹脂コーティング層を形成した。本実施例で形成した形成物は第17図(A)、(B)に示す形状のものであり、ITO両端部より通電することにより、基板の曇り防止が達成できた。

#### 実施例 11

ポリビニルブチラールを1%の含水エタノールで溶解した溶液にタンタルエトキシド  $[\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5]$  のエチシール溶液を加え、充分に攪拌し、混合溶液とする。この溶液の粘度を真空脱泡の操作を行う中で調節し、約5000 cpsにした後、周知の手法であるドクターブレード

法でポリエステルシート上にシート状に形成した。この時、ブレードからの出口でシート状形成体の表面にKr-Fレーザー光を100  $\text{nm}/\text{秒}$ の走査速度で反射し、次いで紫外線ランプにより184  $\text{nm}$ の光を10  $\text{nm}/\text{秒}$ の走査速度で照射した。このようにして化学反応を進行させた後、乾燥させて厚さ約30  $\mu\text{m}$ 長さ1000  $\text{mm}$ 、幅10  $\text{mm}$ のシートを得た。このシートの誘電率は6.1で、ポリビニルブチラール単体の3.5に比べて大きくなっていた。

形成されたシートの片面にアルミニウムを蒸着し、同様に作成したシート2枚を重ね合せ巻いた後、約80℃に加熱し20  $\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で加圧し、巻かれたシート間の密着性を良くした上で、両端にメタリコンによってアルミニウム外部電極を形成し、それぞれリード線を半田付けし、コンデンサとした。

このようにして形成したコンデンサは、有機物に無機物が均一に複合されているため、通常の有機物のみのフィルムを使用したコンデンサにくら

- 67 -

べて誘電体自身の誘電率が高くなっているため、コンデンサの高容量化が達成できた。

#### 実施例 12

実施例 10で調製した混合液A及び樹脂Bを材料として使用し、以下に示す方法でタッチパネルを作製した。

まず、混合液Aをドクターブレード法によりポリエステルシート上にコーティングした。この時ブレードからの出力でシート上のコーティング層にKr-Fレーザー光を100  $\text{nm}/\text{秒}$ の走査速度で照射し、次いで紫外線ランプにより184  $\text{nm}$ の光を10  $\text{nm}/\text{秒}$ の走査速度で照射した。この操作を4回繰り返す。ポリエステルシート上に0.5  $\mu\text{m}$ の厚さの透明導電膜 (ITO) を形成した。続いてITO膜上に樹脂Bをコーティングし、そのコーティング面上を5  $\text{mm}$ 間隔で照射光径0.3  $\text{mm}$ のHe-Cdレーザーを照射、第18図に示すような断面形状をもつ構成物を形成した。

樹脂Bで形成される75はタッチパネルのスペーサとなる。

上記した方法を同様にしてポリエステルシートにITO膜を形成した部材をさらに製作し、電極を形成後、両者を組合せてタッチパネルとした。この方法で形成したタッチパネルは、応答性、透明性その他の特性の点で用途を満足するものであった。

#### 実施例 13

シリコンエトキシドの0.5  $\text{mol}/\text{l}$ のエタノール溶液20  $\text{ml}$ に水の0.5  $\text{mol}/\text{l}$ のエタノール溶液20  $\text{ml}$ 及び塩酸の0.1  $\text{mol}/\text{l}$ 、エタノール溶液1  $\text{ml}$ を添加、混合した。

このようにして調製した均一混合溶液中にアルミ導体電線を浸漬した後、電線を溶液から引き上げるときに溶液の界面で電線にKr-Fレーザーを照射した。電線の引き上げ速度は60  $\text{mm}/\text{秒}$ とした。その後、184  $\text{nm}$ の紫外光を照射し、この操作を5回繰り返して電線の表面に $\text{SiO}_2$ の絶縁膜を形成した。このようにして形成した絶縁膜は600℃の環境下で使用しても絶縁性が確保できることと、炭化水素や炭酸ガスの発生もなく、

- 69 -

- 70 -

真空中での使用も可能であることが認められた。

また、本実施例の方法により、線材に連続的に、しかも低温でコーティング層を形成することができ本発明が工業的に有用であることが認められた。

#### 実施例 14

シリコンエトキシドの 0.5 mol/l のエタノール溶液に水の 0.5 mol/l のエタノール溶液及び塩酸の 0.1 mol/l のエタノール溶液を添加して溶液 (I) を調製した。また、チタンエトキシドの 0.5 mol/l のエタノール溶液に水の 0.5 mol/l のエタノール溶液及び塩酸の 0.1 mol/l のエタノール溶液を添加して溶液 (II) を調製した。

まず溶液 (I) の液面下 5 mm の位置にポリエステル基板を設置し、液面上部よりシリコンエトキシドの吸収波長に対応する 210 nm の光を 10 分間照射した後基板を液中から移動し、オゾン酸化に必要な 184 nm の光を 10 分間照射した。その後、基板を溶液 (II) の液面下 5 mm の位置に設置し、チタンエトキシドの吸収波長に対応する

250 nm の光を 10 分間照射した。次いで基板を液中から移動し、オゾン酸化に必要な 184 nm の光を 10 分間照射した。このような溶液 (I) 中 210 nm の光照射→基板移動→184 nm の光照射→溶液 (II) 中 260 nm の光照射→基板移動→184 nm の光照射の工程を交互に 5 回繰り返した。これによつてポリエステル基板上に SiO<sub>2</sub> 層/TiO<sub>2</sub> 層の多層膜を形成することができた。この多層膜は良好な反射防止膜としての特性を示した。

#### 実施例 15

プラスチック光ファイバー上へ耐環境性保護膜を作製した。第 19 図は、今回作製した保護膜付プラスチック光ファイバーの断面図である。81 は保護膜、82 は有機樹脂部、83 はグラッド部、84 はコア部である。以下に保護膜の作製方法について記す。

シリコンエトキシドの 0.5 mol/l のエタノール溶液を作製した。この溶液 20 ml に水の 0.5 mol/l のエタノール溶液 80 ml と塩酸 0.1

- 71 -

mol/l のエタノール溶液 10 ml の混合溶液を 3 ml/分の速度で滴下し、透明な均一溶液を得た。この混合溶液に第 1 図に示す成膜装置を用いて 210 nm の光を 60 分間照射した。この溶液中にプラスチック光ファイバー（太さ：2 mm φ）を浸漬し、ファイバー表面上に SiO<sub>2</sub> 保護膜 81 を成膜した。ついで、このファイバーを空气中においてオゾン発生のために必要な 184 nm の光を 10 分間照射した。このようにして得たプラスチック光ファイバーの耐環境性試験をエンジンオイル中、100℃で行なった。第 20 図はその結果である。縦軸には、光量保持率（%）、横軸には経過時間（hr）を示す。保護膜なしのものでは、ファイバー中への油の拡散により、光量保持率は 1000 時間後 40% 程度まで低下するが、今回作製した保護膜付ファイバーでは、1000 時間経過後でも光量保持率 80% 以上を示し、極めてすぐれた耐油性を示すことがわかった。このため、例えば自動車エンジン制御用プラスチックファイバーとして好適である。また、今回の成膜

法は低温プロセスとして優れているため、耐熱性のないプラスチックファイバー上への無機膜の作製が可能となったものである。

#### 実施例 16

通常のプラスチック・モールド・タイプの半導体素子の作製工程に従い第 21 図に示すようにリードフレームからチップ、パレット付を経て A 線線をワイヤボンディングした。この素子上に以下に示す方法により無機膜をアンダーコートした。

シリコンテトラエトキシドの 0.5 mol/l のエタノール溶液を作製した。この溶液 20 ml に有機酸である氷酢酸の 0.5 mol/l のエタノール溶液 80 ml をゆつくり加えた。この混合溶液にシリコンエトキシドの吸収位置に相当する 210 nm の光を 30 分間照射した。この溶液中に前記素子を浸漬し無機膜の保護膜 95 を作製した。ついで、この素子を空气中で 184 nm の光を 10 分間照射した。この素子を再度、溶液中に浸漬し、成膜した後、空气中で 184 nm の光を 10 分間照射した。この工程を 10 回くり返してアンダー

- 73 -

- 74 -

コートを行なった。このようにして作製した素子をエポキシ樹脂を用いて樹脂封止して半導体素子を完成した。第21図にその構造を示す。本図において、91はリードフレーム、92はAuワイヤ、93は、Au-Si合金、94はチップ、95は無機保護膜、96はエポキシ樹脂を示す。

本方法によつて作製した素子は、熱処理の工程を含まず、また、無機保護膜の作製のための溶液中にも水分を含まないため、たいへん性能のよい半導体素子が得られる。すなわち、熱処理工程における応力発生もなく、また、Au線と無機保護膜とのぬれ性もよいため密着力の高い保護膜を作製することができる。また、この保護膜中には水分は含有されない。このため素子のソフトエラーの低減化が達成される。

#### 実施例17

本発明の手法を用いて、高周波用Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>薄膜コンデンサを作製した。作製手法は以下のとおりである。

タンタルエトキシドの0.5 mol/lエタノール

ル溶液を作製した。この溶液20mlに氷酢酸0.5mol/lエタノール溶液80mlを加えた。この混合溶液に254nmの光を60分間照射した。第22図にあるように、この溶液中に裏面をマスクしたFe-42%Ni板(10×10×0.5t)10枚を浸漬し、成膜した。成膜した面に空气中で184nmの光を10分間照射した。ついで、再度、溶液中にこの板を浸漬した後空气中で184nmの光を10分間照射した。この工程を20回くり返し、1μmのTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜102を作製した。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜付Fe-42%Ni板上にAl103を真空蒸着して薄膜コンデンサを作製した。この薄膜コンデンサは、1GHzでも静電容量変化がほとんど見られない。このため、この薄膜コンデンサを用いて、高速デバイス及び回路を高密度に実装して動作させる時、誤動作の最大原因である雑音対策ができた。

#### 実施例18

プラスチックレンズ上への保護膜を作製した。第23図は、今回作製した保護膜付プラスチック

- 75 -

レンズの断面図である。111はプラスチックレンズ、112は保護膜である。以下、レンズ上への保護膜の作製方法について記す。

シリコンエトキシドの0.5 mol/lエタノール溶液を作製した。この溶液20mlに水の0.5 mol/lエタノール溶液80mlと塩酸0.1mol/lエタノール溶液10mlの混合溶液を3ml/分の速度で滴下し、透明な均一溶液を得た。この混合溶液に第1図に示す成膜装置を用いて、210nmの光を60分間照射した。この溶液中に凹部をテープで保護し、溶液がつかないようにしたプラスチックレンズ(100mmφ、最大凸部5mm)を浸漬し、プラスチックレンズ111の凸部表面上にSiO<sub>2</sub>保護膜112を成膜した。ついで、このレンズを空气中において、オゾン発生のために必要な184nmの光を10分間照射した。このようにして得たプラスチックレンズ上には緻密かつ硬質な保護膜がついているため、通常の使用においてレンズ上にキズが生じることもなく、使用寿命を大幅にのばすことが可能であつた。

- 76 -

本方法は、凸面部などにも均一な膜を作製することができる。

#### 実施例19

本発明の手法を用いて、プリント配線基板上にTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>薄膜コンデンサを作製した。作製手法は以下のとおりである。

タンタルエトキシドの0.5 mol/lエタノール溶液を作製した。この溶液20mlに氷酢酸0.5mol/lエタノール溶液80mlを加えた。この混合溶液に254nmの光を60分間照射した。この溶液中に裏面全面及び表面においてシリコンチップのグランド電極が接地する位置をマスクしたプリント配線基板を浸漬し、プリント配線基板の表面にTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜を成膜した。成膜した面に空气中で184nmの光を10分間照射した。ついで、再度、溶液中にこの基板を浸漬し、成膜した後、空气中で184nmの光を10分間照射した。この工程を10回くり返し、0.5μmのTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜を作製した。ついで、マスク材を除去した後、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の上部及びマスク除去部にAl

- 77 -

- 78 -

を真空蒸着し、電極を作製した。この上部にシリコンチップを装着した。第24図は、このようにして作製したプリント配線基板上のシリコンチップの断面図である。図中121はプリント基板、122は電極、123は誘電体層である $Ta_2O_5$ 膜、124はシリコンチップである。 $Ta_2O_5$ 膜は薄膜コンデンサとして作用し、1GHzでも静電容量変化がほとんど見られない。このため、上記方法で作製した半導体素子は、高速デバイス及び回路を高密度に実装して動作させる時、誤動作の最大原因である雑音対策ができた。

#### 実施例20

本発明の手法を用いて、銅板上に金属酸化物膜の絶縁層を設けた半導体搭載用基板を作製した。

シリコンエトキシドの0.5 mol/lエタノール溶液を作製した。この溶液20mlに有機酸である氷酢酸の0.5 mol/lエタノール溶液80mlをゆつくり加えた。この混合溶液に210nmの光を30分間照射した。この溶液に所定の大きさの銅板を浸漬し、 $SiO_2$ 膜を成膜した。

ついで、この基板に空気中で184nmの光を10分間照射した。この浸漬成膜、空気中での光照射の工程を20回くり返し、銅板上に約10 $\mu m$ 程度の $SiO_2$ 膜を作製した。この基板は、熱伝導のよい銅上に絶縁層が形成されているため半導体搭載用基板として好適である。第25図は、この基板を用いて作製した半導体素子である。本図において、131はシリコンチップ、132はボンディングワイヤ、133はリード、134は $SiO_2$ 膜、135は銅基板、136はシール用ガラス、137は金属層、138はキャップ、139は冷却フィン、140は接着層である。本発明によれば、熱伝導性の良い銅135上に絶縁層 $SiO_2$ 膜136を設けたものを半導体搭載用基板として使用できる。このため、半導体素子作用時に発生する熱を効率的に除去することができる。

実施例の光照射の強度及び時間をまとめると次のとおりである。

No	実 施 例	金属アルコキシド (生成酸化物)	波 長 , 時 間 , 強 度
1	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> の作製	Ta(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>5</sub> (Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	a. 254nm(60min., 10mW/cm <sup>2</sup> ) b. 184nm(10min., 3mW/cm <sup>2</sup> )
2	エレクトロルミネセンス素子	同 上	同 上
3	薄膜コンデンサ	同 上	同 上
4	金属部材	同 上	同 上
5	集積回路装置	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> (SiO <sub>2</sub> )	a. 210nm(60min., 10mW/cm <sup>2</sup> ) b. 184nm(10min., 3mW/cm <sup>2</sup> )
6	光ディスク	Sb(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	a. 250nm(30min., 10mW/cm <sup>2</sup> ) b. 184nm(10min., 3mW/cm <sup>2</sup> )
7	反射防止膜	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> (SiO <sub>2</sub> )	a. 210nm(10min., 15mW/cm <sup>2</sup> ) b. 184nm(10min., 3mW/cm <sup>2</sup> )
		Ti(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> (TiO <sub>2</sub> )	a. 260nm(10min., 15mW/cm <sup>2</sup> ) b. 184nm(10min., 3mW/cm <sup>2</sup> )
8	熱線反射膜	In(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	a. 270nm(10min., 15mW/cm <sup>2</sup> ) b. 184nm(10min., 3mW/cm <sup>2</sup> )
		Sn(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> (SnO <sub>2</sub> )	a. 230nm(10min., 15mW/cm <sup>2</sup> ) b. 184nm(10min., 3mW/cm <sup>2</sup> )
9	プラスチック光ファイバ	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> (SiO <sub>2</sub> )	a. 210nm(60min., 10mW/cm <sup>2</sup> ) b. 184nm(10min., 3mW/cm <sup>2</sup> )
10	半導体素子	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> (SiO <sub>2</sub> )	a. 210nm(30min., 12mW/cm <sup>2</sup> ) b. 184nm(10min., 3mW/cm <sup>2</sup> )
11	薄膜コンデンサ	Ta(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>5</sub> (Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	a. 254nm(60min., 10mW/cm <sup>2</sup> ) b. 184nm(10min., 3mW/cm <sup>2</sup> )
12	プラスチックレンズ	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> (SiO <sub>2</sub> )	a. 210nm(60min., 10mW/cm <sup>2</sup> ) b. 184nm(10min., 3mW/cm <sup>2</sup> )
13	半導体搭載用基板	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> (SiO <sub>2</sub> )	a. 210nm(30min., 12mW/cm <sup>2</sup> ) b. 184nm(10min., 3mW/cm <sup>2</sup> )

表において、 $\alpha$ は金属アルコキシドのプレポリマに用いた光の波長、照射時間、光の強度を表わし、 $\beta$ はプレポリマを酸化して脱炭する光の波長、照射時間、光の強度を表わす。

#### 〔発明の効果〕

本発明によれば、残留有機物量の少ない化学量論比の崩った高分子金属ポリマ薄膜が低温で熱処理しない方法で得られる。また、本方法によつて得られた高分子金属酸化物薄膜は、誘電体膜、絶縁膜として良好な性質を示すため、EL素子、薄膜コンデンサ、半導体素子の保護膜、光ディスクの記録媒体などに使用し、各種電子デバイスの高性能化が可能になる。

また、低温で化学量論比の崩った酸化物多層膜が極めて簡単に得られ、有機基板上にも作製できるため、軽量、高強度の反射防止膜、熱線反射膜を作製できる。

さらに本発明によれば、光エネルギーの利用により低温で所定形状体が形成できるため、従来法では作製が困難であつた有機/無機の複合体、積

層構造体が形成できる。従つて、有機物と無機物の両方の特徴を生かしたフレキシブル性等の性能を確保できる。また、低温でしかも連続的に所定の形状、所定の機能をもつたコーティング層等が形成できるため、効率がよくしかも経済的で、工業的には有用性が高いものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施例に用いた成膜装置の構成図、第2図は本発明の高分子金属酸化物の形成方法を示す工程フロー図、第3図は波長と吸収度を示す線図、第4図は波長と光照射時間との関係を示す線図、第5図は、波数と吸収度との関係を示す線図、第6図～第9図は各種の方法で形成した金属酸化物膜の比誘電率、耐電圧、C含有量の $Ta_2O_5$ 組成の図、第10図(a)及び(b)はエレクトロルミネッセンス素子の断面図及び平面図、第11図は薄膜コンデンサの断面図、第12図は集積回路装置の断面図、第13図は光ディスクの断面図、第14図は、ポリエチレン基板上に作製した $SiO_2-TiO_2$ 反射防止膜の断面

- 82 -

図、第15図は、ポリエチレン基板上に作製した $1.5 \times 10^{-2} - SnO_2$ 熱線反射膜の断面図、第16図は本発明に用いた所定形状体の成形装置の構成図、第17図は本発明の方法により作製した結露防止板の構成図、第18図は本発明により作製したタッチパネル構成物の断面概略図、第19図は保護膜付プラスチック光ファイバーの断面図、第20図は耐油性の試験結果を示す図、第21図は半導体素子の樹脂防止の工程図、第22図は高周波用 $Ta_2O_5$ 薄膜コンデンサの構造図、第23図は保護膜付プラスチックレンズの断面図、第24図はプリント基板上のシリコンチップの断面図、第25図は半導体素子の断面図、第26図は液晶表示装置の断面図である。

1…ボックス、2…光照射装置、3…モノクロメータ、4…浸漬装置、4…スターラー、6…ビーカー、7…支持台、8…ミラー、9…基板、10…攪拌子、11…五酸化タンタル( $Ta_2O_5$ )膜、12… $SiO_2$ 基板、13…ガラス基板、14…透明導電膜、15…第1絶縁層、16…発光層、

- 83 -

17…第2絶縁層、18…上部電極、19… $Si$ 基板、20… $Ta_2O_5$ 膜、21…Al電極、22…ステンレス製ビーカー、23… $Ta_2O_5$ 膜、24… $Si$ 基板、25… $SiO_2$ 、26…Al電極、27… $SiO_2$ 膜、28…PMMA基板、29…記録媒体、30…スペーサ、31…ポリエチレン基板、32… $SiO_2$ 膜、33… $TiO_2$ 膜、34…ポリエチレン基板、35… $1.5 \times 10^{-2}$ 膜、36… $SnO_2$ 膜、61…光源、62…基板、63…基板支持装置、64…試料溶液、65…試料溶液、66…攪拌子、67…スターラー、68…ボックス、69…雰囲気調節部、70…アクリル樹脂、71…インジウム-錫酸化物層(ITO膜)、72…ポリアクリレート層、73…ポリエステルシート、74…ITO膜、75…エポキシアクリレートスペーサ、81…保護膜、82…有機樹脂部、83…グラッド部、84…コア部、91…リードフレーム、92…Auワイヤ、93…Au-Si合金、94…チップ、95…無機保護膜、96…エポキシ樹脂、101…Fe-42

- 84 -

-287-

- 85 -



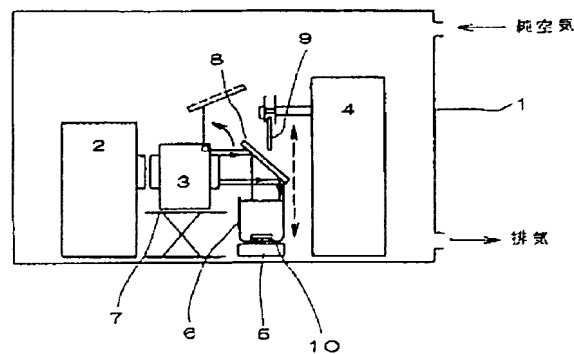
%Ni板、102... $Ta_2O_5$ 、103...Al電極、  
 111...プラスチックレンズ、112...保護膜、  
 121...プリント基板、122...電極、123...  
 誘電体層、124...シリコンチップ、131...シ  
 リコンチップ、132...ボンディングワイヤ、  
 133...リード、134... $SiO_2$ 膜、135...  
 銅基板、136...シール用ガラス、137...金属  
 層、138...キャップ、139...冷却フィン、  
 140...接着層、141...透明電極、142...カ  
 ラーフィルター、143...ガラス基板、144...  
 偏光板、145...カラー液晶パネル、146...位  
 相補償板、147...反射板。

代理人 弁理士 小川勝男



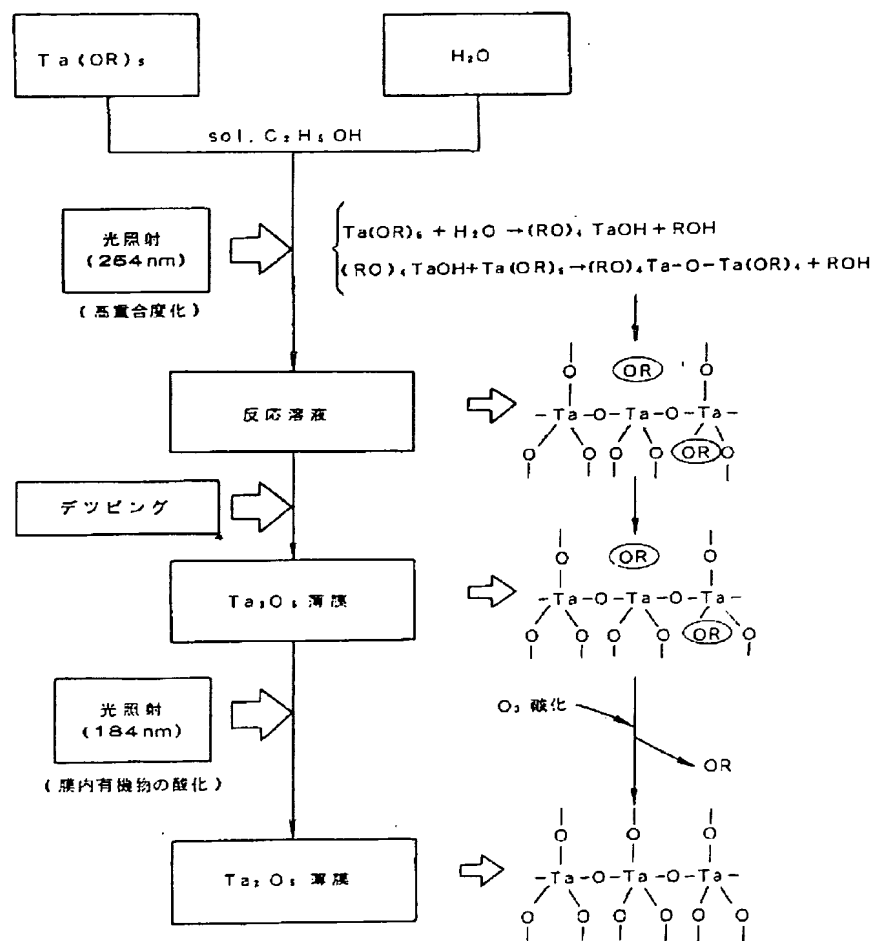
- 86 -

第 1 図

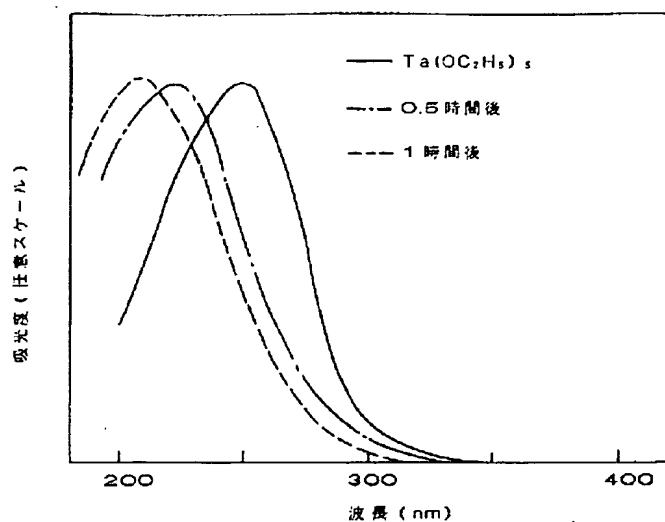


- 1 ..... ボックス
- 2 ..... 光照射装置
- 3 ..... モノクロメータ
- 4 ..... 浸漬装置
- 5 ..... スターラー
- 6 ..... ビーカー
- 7 ..... 支持台
- 8 ..... ミラー
- 9 ..... 蓋板
- 10 ..... 攪拌子

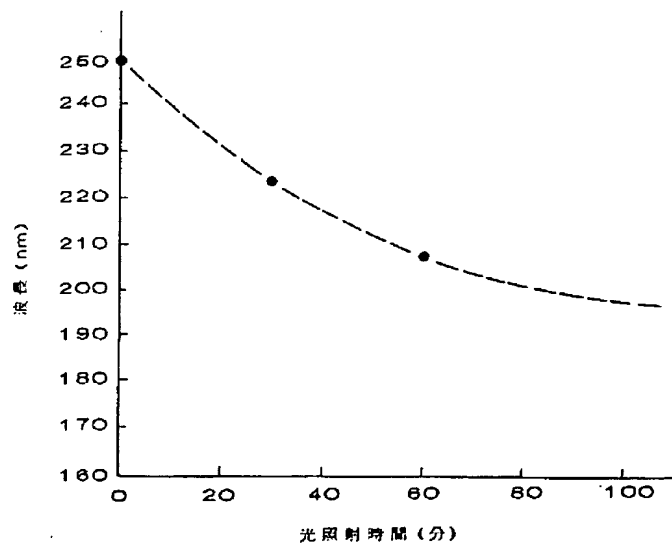
第 2 図



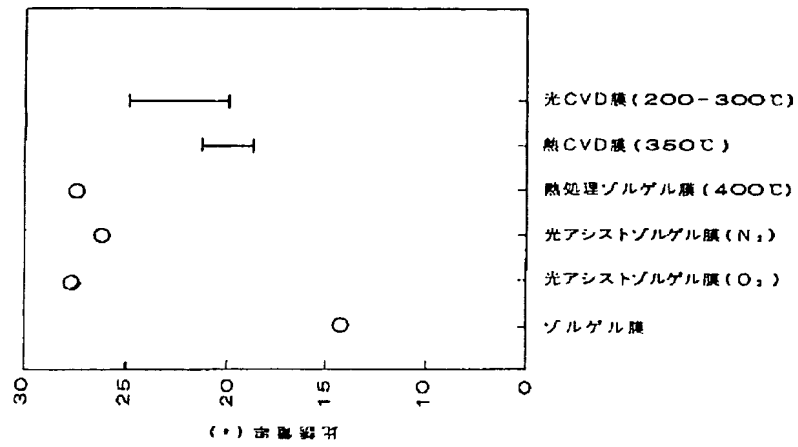
第 3 図



第 4 図



第 6 図



第 5 図

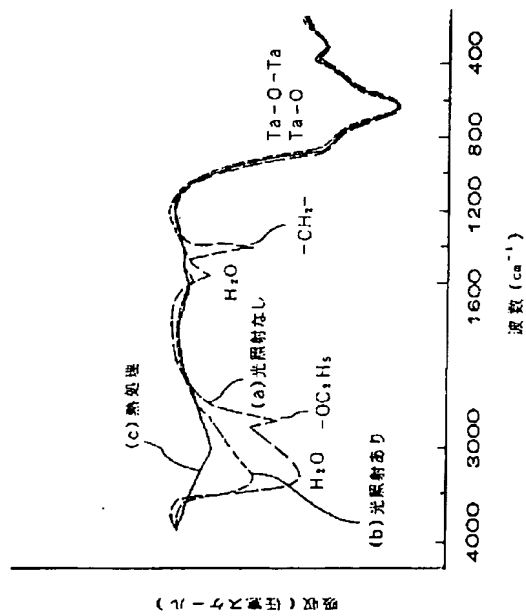


図 9

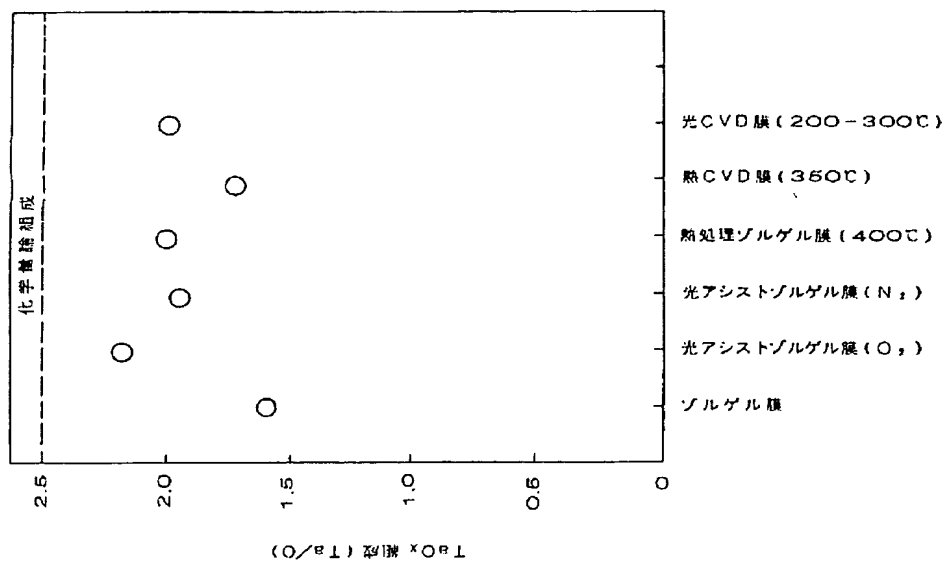


図 8

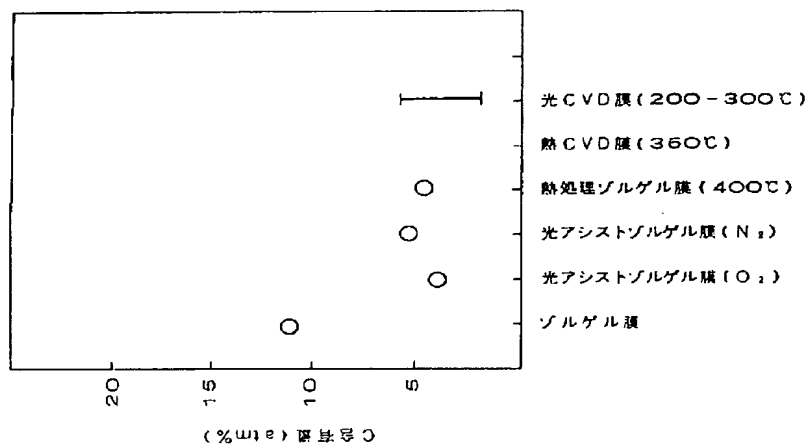
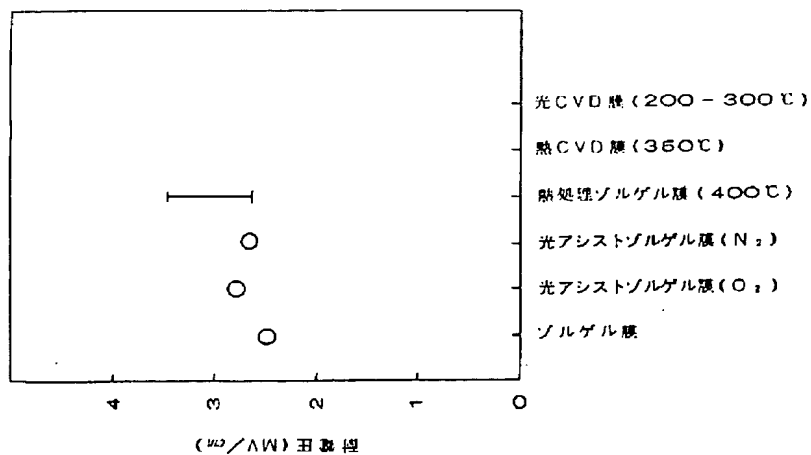
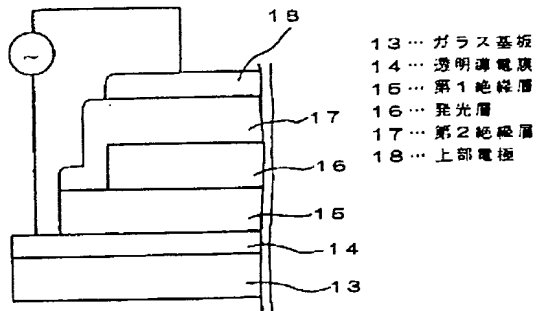


図 7

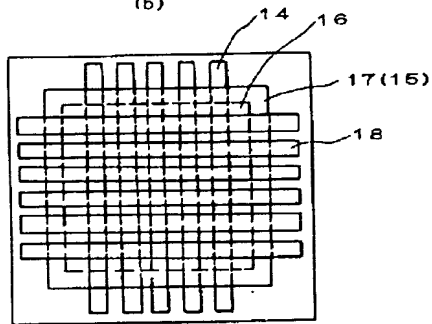


第 10 図

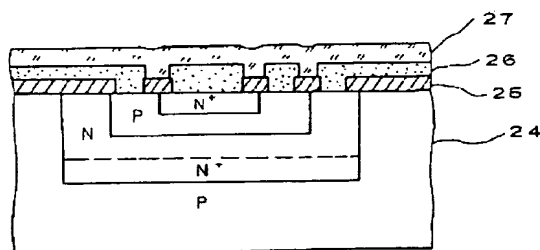
(a)



(b)

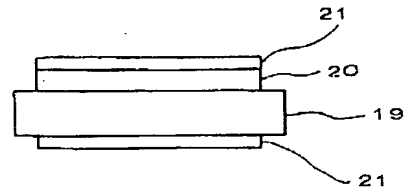


第 12 図



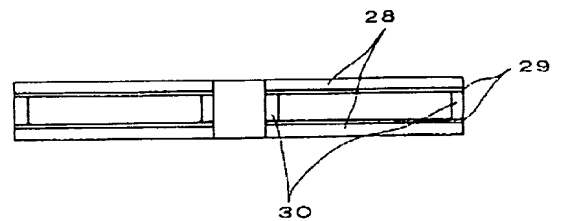
24... Si 基板  
25... SiO<sub>2</sub>  
26... Al 電極  
27... SiO<sub>2</sub> 膜

第 11 図



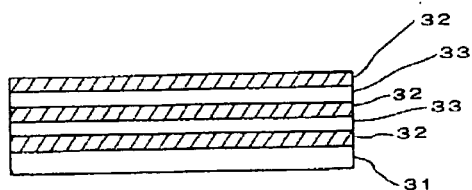
19... Si 基板  
20... Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜  
21... Al 電極

第 13 図



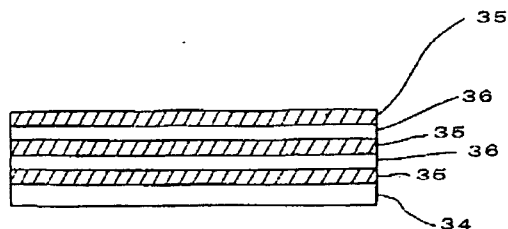
28... PMMA 基板  
29... 記録媒体  
30... スペース

第 14 図



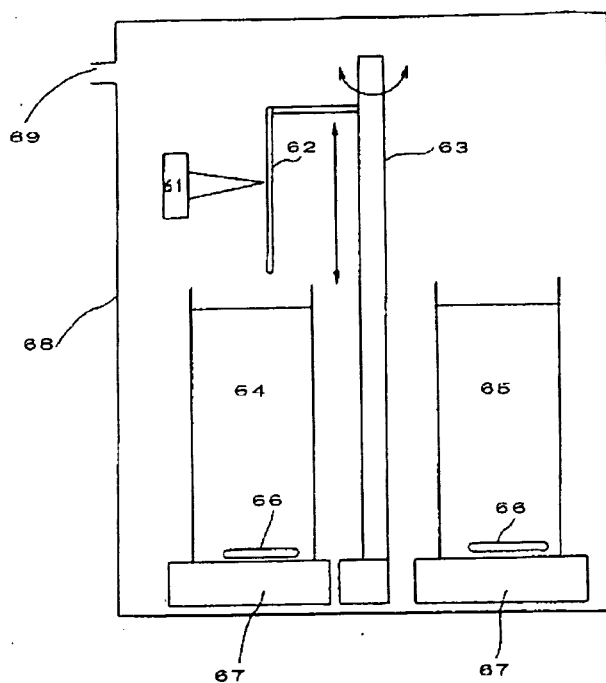
- 31 ... ポリエチレン基板  
32 ...  $\text{SiO}_2$  を多量に含む層  
33 ...  $\text{TiO}_2$  を多量に含む層

第 15 図



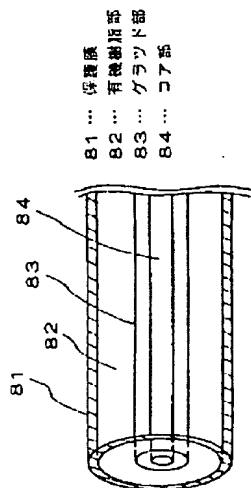
- 34 ... ポリエチレン基板  
35 ...  $\text{In}_2\text{O}_3$  を多量に含む層  
36 ...  $\text{SnO}_2$  を多量に含む層

第 16 図

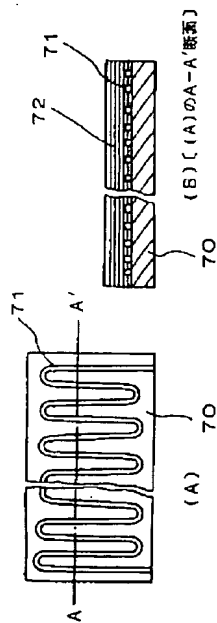


- 61 ... 光源  
62 ... 基板  
63 ... 基板支持装置  
64 ... 試料溶液  
65 ... 試料溶液  
66 ... 攪拌子  
67 ... スターラー  
68 ... ボックス  
69 ... 雰囲気調整部

第 19 図

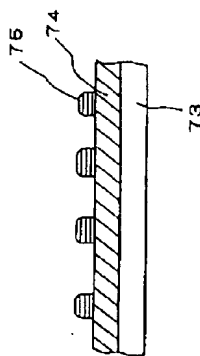


第 17 図



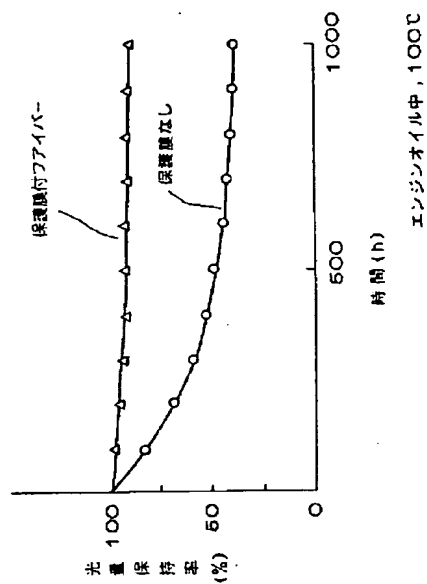
70 ... アクリル樹脂  
71 ... イソシアヌレート-縮合化合物層  
72 ... エポキシアクリレート層

第 18 図



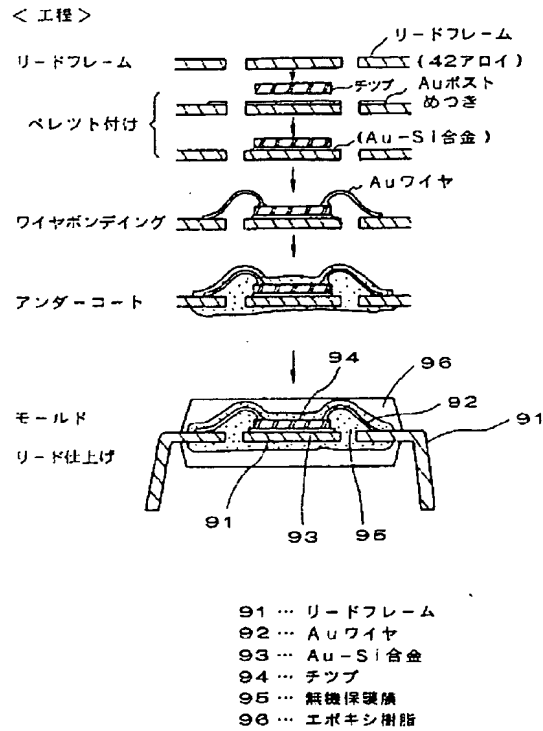
73 ... ポリエステルシート  
74 ... ITO膜  
75 ... エポキシアクリレートスペーサ

第 20 図

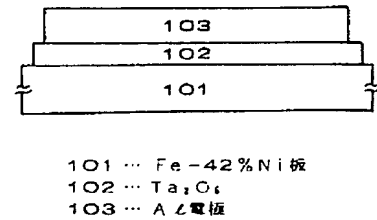




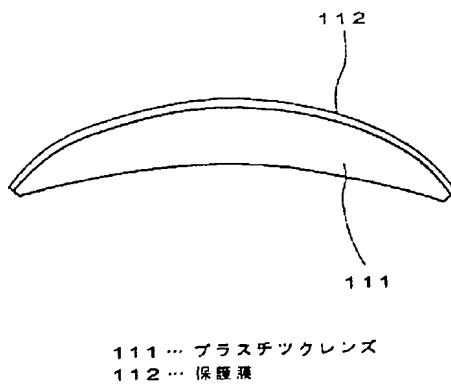
第 21 図



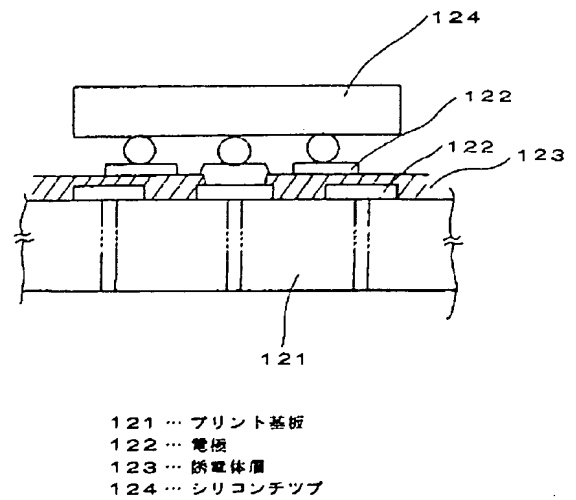
第 22 図



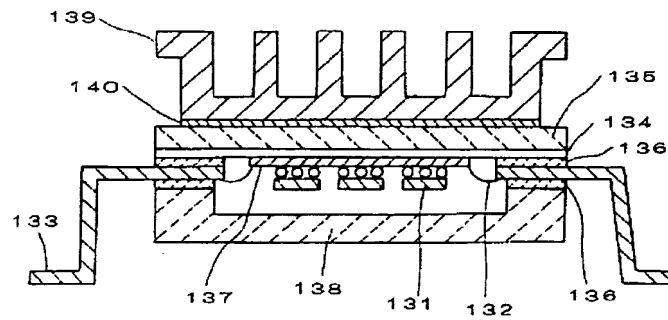
第 23 図



第 24 図

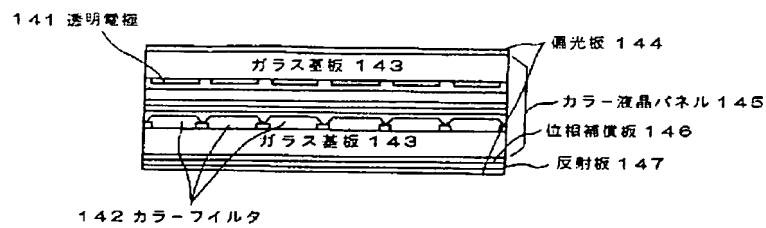


第 25 図



- 131 ... シリコンチップ
- 132 ... ボンディングワイヤ
- 133 ... リード
- 134 ...  $\text{SiO}_2$  膜
- 135 ... 銅基板
- 136 ... シールド用ガラス
- 137 ... 金属層
- 138 ... キャップ
- 139 ... 冷却フィン
- 140 ... 接着層

第 26 図



第1頁の続き

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

序内整理番号

C 01 B 33/12

D

6570-4G

C 01 G 15/00

B

7158-4G

19/02

C

7158-4G

23/04

C

7158-4G

H 01 G 4/06

1 0 2

6921-5E

H 01 L 21/314

Z

6940-5F

⑦発明者 田 中

滋

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研  
究所内

⑦発明者 三 吉

忠 彦

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研  
究所内